

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MICHELE MAIDEL

RECICLAGEM DE LANTÂNIO DE CATALISADOR DESATIVADO VIA LIXIVIAÇÃO  
ASSISTIDA POR REMEDIAÇÃO ELETROKINÉTICA

CURITIBA

2020

MICHELE MAIDEL

RECICLAGEM DE LANTÂNIO DE CATALISADOR DESATIVADO VIA LIXIVIAÇÃO  
ASSISTIDA POR REMEDIAÇÃO ELETROCINÉTICA

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica (PGMec), Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção de título de Doutora em Engenharia Mecânica.

Orientadora: Dra. Maria José Jerônimo de Santana  
Ponte

CURITIBA

2020

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR  
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

M217r

Maidel, Michele

Reciclagem de lantânio de catalisador desativado via lixiviação assistida por remediação eletrocinética [recurso eletrônico] / Michele Maidel. – Curitiba, 2020.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2020.

Orientador: Maria José Jerônimo de Santana

1. Catalisadores. 2. Eletrocinética. 3. Lantânio. 4. Terras raras. 5. Metais - Reaproveitamento. I. Universidade Federal do Paraná. II. Santana, Maria José Jerônimo de. III. Título.

CDD: 541.395

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894




MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SETOR DE TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA  
MECÂNICA - 40001016040P5

## TERMO DE APROVAÇÃO


Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA MECÂNICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **MICHELE MAIDEL** intitulada: **RECICLAGEM DE LANTÂNIO DE CATALISADOR DESATIVADO VIA LIXIVIAÇÃO ASSISTIDA POR REMEDIAÇÃO ELETROCINÉTICA**, sob orientação da Profa. Dra. MARIA JOSE JERONIMO DE SANTANA PONTE, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 30 de Novembro de 2020.

  
MARIA JOSE JERONIMO DE SANTANA PONTE  
Presidente da Banca Examinadora

  
HAROLDO DE ARAÚJO PONTE  
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

DocuSigned by:  
  
E5D61A5EF4094DF...  
FERNANDO LUIZ PELLEGRINI PESSOA  
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO)

  
MARCELO KAMINSKI LENZI  
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

*Aos meus amados pais, dedico.*

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, ou a qualquer outra força do universo responsável pelos acasos que resultaram no meu nascimento em um ponto do espaço-tempo onde a uma mulher é permitido o mais alto grau de educação, e também pelo acúmulo de privilégios que me impulsionaram nessa escalada.

Ao meu pai, Mário (em memória), e à minha mãe, Eliane, que sempre me apoiaram em todas as decisões que tomei, incentivaram e priorizaram minha educação.

Aos meus irmãos, Thiago e Matheus, que são meus melhores amigos e meu porto seguro. E ao Edegar e à Laura que são também família para mim.

Ao meu amigo e amado, Wagner, que neste último ano tanto me incentivou, ajudou e confortou.

À minha amiga e “roomie” Sarah, pela companhia e amizade.

À minha querida orientadora Maria José, pela paciência, disponibilidade, atenção e carinho durante estes 6 anos juntas.

À toda equipe do GEA e agregados: professor Haroldo, Renata e Alysson, pelo auxílio e orientações prestadas; aos colegas e amigos Ana Flávia, Carol, Elan, Lucas, Tiago e Rodrigo, pela companhia e momentos de descontração.

Aos prezados professores da banca, Fernando e Marcelo, por seu precioso tempo prestado a ler e ajudar a melhorar meu trabalho.

À CAPES pelo auxílio financeiro.

Ao PGMec pela oportunidade.

À UFPR, por todos os anos, do vestibular até aqui que, mesmo com todas as limitações de um país que pouco prioriza a educação, nunca me deixou desatendida! Sempre amarei e defenderei a Universidade Pública!

*“Todos têm direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado, bem de uso comum do povo e essencial à sadia qualidade de vida, impondo-se ao Poder Público e à coletividade o dever de defendê-lo e preservá-lo para as presentes e futuras gerações.”*

Art. 225 da Constituição Federal

## RESUMO

Os fenômenos envolvidos na remoção de lantânio de catalisador desativado, por meio de um sistema de lixiviação ácida assistida por remediação eletrocinética foram investigados. Com a aplicação dessa técnica pretende-se viabilizar a reciclagem do metal citado, bem como de outros elementos de terras raras (ETR), transformando o catalisador de um passivo ambiental a uma fonte secundária de metais. Para isso, catalisador desativado proveniente de unidade de craqueamento catalítico fluidizado (FCC) de petróleo, impregnado de solução de ácido sulfúrico, foi submetido à ação de um campo elétrico. Este campo é capaz de estimular fenômenos de transporte de massa de natureza eletrocinética que resultaram em remoção de até 26 % a mais do que o mesmo sistema sem campo. Com o propósito de melhorar o desempenho econômico e reduzir o efluente líquido, analisaram-se as influências da concentração de ácido e do potencial elétrico aplicado sobre a concentração de lantânio na solução final e na corrente elétrica gerada, por meio de análise de variância. O experimento operado com ácido sulfúrico de 1 mol.l<sup>-1</sup> e potencial igual a 3,2 V demonstrou o melhor desempenho entre os executados, possibilitando a viabilização técnica e econômica do método como alternativa de tratamento deste tipo de resíduo sólido.

Palavras chave: Catalisador FCC desativado. Remediação eletrocinética. Lantânio. Terras raras. Reciclagem de metais.



## **ABSTRACT**

The phenomena related to the removal of lanthanum from a spent catalyst through an acid leaching system assisted by electrokinetic remediation were investigated. This technique is designed to enable the recycling of that metal, as well as other rare earth elements, converting the catalyst from an environmental liability to a secondary source of metals. To provide that, a spent catalyst from a fluidized catalytic cracking unit (FCC) of petroleum, impregnated with a sulfuric acid solution, was subjected to an electric field. This field is able to establish electrokinetic mass transport phenomena which resulted in the removal of the lanthanum up to 26% higher than the system without an electric field. In order to improve economic performance and reduce liquid effluent, the effects of acid concentration and electrical potential on the lanthanum concentration of the final solution and on the consumed electric current were assessed by variance analysis. The experiment operated with sulfuric acid of 1 mol.l<sup>-1</sup> and potential equal to 3.2 V showed the best performance among those performed; therefore, the results enable the technical and economic feasibility of the method, as an alternative treatment for this class of solid waste.

Key words: FCC spent catalyst. Electrokinetic remediation. Lanthanum. Rare earth elements. Metal recycling.

## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| FIGURA 1 - FLUXOGRAMA DO REATOR E REGENERADOR FCC .....   | 26 |
| FIGURA 2 - COMPOSIÇÃO E ESTRUTURA TÍPICAS DA PARTÍCULA DE CATALISADOR FCC.....  | 28 |
| FIGURA 3 - ZEÓLITA Y (a) ESTRUTURA 3D (b) ESQUEMA PLANIFICADO DOS MICROPOROS .....                                    | 29 |
| FIGURA 4 - PREÇOS HISTÓRICOS PARA ÓXIDOS DE TR.....   | 33 |
| FIGURA 5 - MOVIMENTAÇÃO DOS CÁTIOS DE ETR DURANTE CALCINAÇÃO DA ZEÓLITA Y .....                                       | 35 |
| FIGURA 6 - DISTRIBUIÇÃO DO LA TOTAL ENTRE SEUS COMPLEXOS DE SULFATO .....   | 41 |
| FIGURA 7 - DIAGRAMA Eh-pH PARA O SISTEMA $LA^{+3}+H_2O+SO_4^{-2}$ .....   | 42 |
| FIGURA 8 - DIAGRAMA DE UM SISTEMA DE ELETORREMEDIAÇÃO .....   | 44 |
| FIGURA 9 - PARTÍCULAS POROSAS EM LEITO COMPACTADO INDICANDO ONDE OCORREM OS FENÔMENOS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA. .... | 48 |
| FIGURA 10 - DESENVOLVIMENTO DO FLUXO ELETRO-OSMÓTICO DENTRO DO PORO .....   | 51 |
| FIGURA 11 - DISTRIBUIÇÃO DE VOLTAGEM EM UM REATOR ELETROQUÍMICO .....   | 56 |
| FIGURA 12 - DESENHO ESQUEMÁTICO DO TESTE DE SORÇÃO .....  | 63 |
| FIGURA 13 - DESENHO ESQUEMÁTICO DO SREC .....   | 64 |
| FIGURA 14 - PONTOS DE UM PCC DE 2 FATORES .....   | 66 |
| FIGURA 15 - EXPERIMENTO DE SREC SEM FLUXO HIDRÁULICO .....  | 68 |
| FIGURA 16 - RESULTADOS DA GRANULOMETRIA DOS LOTES DE ECAT .....   | 74 |
| FIGURA 17 - CONCENTRAÇÃO DE LA EM SOLUÇÃO DURANTE EXPERIMENTO DE REAÇÃO DESORÇÃO .....                                | 75 |
| FIGURA 18 - PH DA SOLUÇÃO DURANTE EXPERIMENTO DE REAÇÃO QUÍMICA.....  | 77 |
| FIGURA 19 - FRAÇÃO MOLAR DAS ESPÉCIES EM EQUILÍBRIO $H_2O+LA^{3+}+H_2SO_4$ vs. pH. ....                               | 78 |
| FIGURA 20 - TAXA MÉDIA DE FORMAÇÃO DE LANTÂNIO NOS TESTES DE SORÇÃO .....   | 80 |
| FIGURA 21 - CONCENTRAÇÃO DE LA DURANTE REPOUSO NA LIXIVIAÇÃO – ECAT 1 .....   | 82 |
| FIGURA 22 - CONCENTRAÇÃO DE LA NA DURANTE LIXIVIAÇÃO – ECAT 1 .....   | 84 |
| FIGURA 23 - CONCENTRAÇÃO DE LA NA CC DURANTE SREC 2 .....   | 86 |

|   |     |
|---|-----|
| FIGURA 24 - CONCENTRAÇÃO DE LA DURANTE O SREC 4. ....                                 | 88  |
| FIGURA 25 - CONCENTRAÇÕES NAS CÂMARAS E EM P3 NO SREC 4.....                          | 89  |
| FIGURA 26 - PH NO LEITO E CÂMARAS DURANTE SREC 4 .....                                | 90  |
| FIGURA 27 - CUSTO TOTAL E REMOÇÃO DE LA COM O TEMPO NO SREC 4 ..                      | 91  |
| FIGURA 28 - COMPARATIVO DOS CUSTOS DOS EXPERIMENTOS DE SREC E<br>LIX1 .....           | 92  |
| FIGURA 29 - CONCENTRAÇÃO DE LA EM SOLUÇÃO NO SREC 9. ....                             | 94  |
| FIGURA 30 - PRECIPITADO FORMADO NO CATODO DO SREC 10 .....                            | 97  |
| FIGURA 31 - POTENCIAL ELÉTRICO MEDIDO COM O TEMPO NO SREC 10.....                     | 98  |
| FIGURA 32 - GRAFICO DA SUPERFÍCIE 2D AJUSTADA PARA CONCENTRAÇÃO<br>NA CA .....        | 101 |
| FIGURA 33 - GRÁFICO DA SUPERFÍCIE 3D AJUSTADA PARA CONCENTRAÇÃO<br>NA CA .....        | 101 |
| FIGURA 34 - GRAFICO DA SUPERFÍCIE 2D AJUSTADA PARA CONCENTRAÇÃO<br>NA CC .....        | 102 |
| FIGURA 35 - GRÁFICO DA SUPERFÍCIE 3D AJUSTADA PARA CONCENTRAÇÃO<br>NA CC .....        | 102 |
| FIGURA 36 - GRÁFICO DA SUPERFÍCIE 2D AJUSTADA PARA A CORRENTE<br>ELÉTRICA MÉDIA ..... | 103 |
| FIGURA 37 - GRÁFICO DA SUPERFÍCIE 3D AJUSTADA PARA A CORRENTE<br>ELÉTRICA MÉDIA ..... | 104 |
| FIGURA 38 - CUSTOS DE OPERAÇÃO DE EXPERIMENTOS DO PCC EM 8 H. ....                    | 105 |
| FIGURA 39 - CONCENTRAÇÃO DE LA EM SOLUÇÃO NO SREC 9 .....                             | 106 |
| FIGURA 40 - DESENHO DO SREC COM FLUXOS AXIAIS .....                                   | 108 |
| FIGURA 41 - PERFIL DE LA NO ELETRÓLITO EM REPOUSO SREC 9.....                         | 108 |
| FIGURA 42 - PERFIL DE LA SOB AÇÃO DE POTENCIAL ELÉTRICO NO SREC 9.<br>.....           | 111 |

## LISTA DE TABELAS

|  |     |
|--|-----|
| TABELA 1 - MATERIAIS SECUNDÁRIOS FONTES DE ETR .....                                   | 36  |
| TABELA 2 - RESUMO DOS ESTUDOS DE RECICLAGEM DE TR.....                                 | 40  |
| TABELA 3 - COEFICIENTES DE DIFUSÃO DE ÍONS A DILUIÇÃO INFINITA EM<br>ÁGUA A 25°C ..... | 47  |
| TABELA 4 - POTENCIAL PADRÃO DE REDUÇÃO DOS ELEMENTOS<br>REMOVIDOS NA SREC .....        | 54  |
| TABELA 5 - PRINCIPAIS TRABALHOS DE SREC DE ECAT PUBLICADOS PELO<br>GEA .....           | 61  |
| TABELA 6 - CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DOS TESTES DE SREC .....                            | 66  |
| TABELA 7 - VARIÁVEIS CODIFICADAS DOS EXPERIMENTOS PARA O PCC ...                       | 67  |
| TABELA 8 - VALORES DAS VARIÁVEIS CODIFICADAS PARA O PCC .....                          | 67  |
| TABELA 9 - COMPOSIÇÃO MÁSSICA DO ECAT EM BASE SECA POR FRX.....                        | 72  |
| TABELA 10 - PRINCIPAIS RESULTADOS DA LIXIVIAÇÃO.....                                   | 83  |
| TABELA 11 - RESULTADOS DA REMOÇÃO DE LANTÂNIO .....                                    | 85  |
| TABELA 12 - RESULTADOS DOS EXPERIMENTOS DO PCC .....                                   | 95  |
| TABELA 13 - DESEMPENHO DOS EXPERIMENTOS DE SREC ATÉ 8 H .....                          | 96  |
| TABELA 14 - DIFERENÇA DE POTENCIAL ELÉTRICO NO LEITO DURANTE<br>SREC .....             | 99  |
| TABELA 15 - TAXAS DE ACÚMULO NAS CÂMARAS NO SREC 9.....                                | 107 |
| TABELA 16 - RESULTADOS DE TRANSPORTE DE MASSA NO REPOUSO NO<br>SREC 9 .....            | 110 |
| TABELA 17 - RESULTADOS DO TRANSPORTE ELETROKINÉTICO SREC 9 .....                       | 112 |

## LISTA DE SIGLAS

|       |   |  |
|-------|---|--|
| ANOVA | - | Análise de variância   |
| CA    | - | Câmara anódica   |
| CC    | - | Câmara catódica  |
| ECAT  | - | Catalisador de equilíbrio em circulação/descarte na unidade FCC            |
| FAU   | - | Código IUPAC para a zeólita Y ou faujasita sintética                       |
| FCC   | - | Craqueamento Catalítico Fluidizado ( <i>Fluidized Catalytic Cracking</i> ) |
| FOB   | - | Modalidade de frete <i>Free on Board</i>                                   |
| FRX   | - | Espectroscopia de Fluorescência de Raio-X                                  |
| GEA   | - | Grupo de Eletroquímica Aplicada – UFPR                                     |
| GLP   | - | G liquefeito de petróleo   |
| IUPAC | - | <i>International Union of Pure Applied Chemistry</i>                       |
| LCD   | - | Visor de cristal líquido   |
| NHE   | - | Eletrodo padrão de hidrogênio  |
| pH    | - | Potencial hidrogeniônico   |
| PCC   | - | Planejamento composto central  |
| PTFE  | - | Politetrafluoretileno ou Teflon (DuPont®)                                  |
| PVC   | - | Material polímero composto por Policloreto de vinila.                      |
| REC   | - | Remediação eletrocinética  |
| SREC  | - | Sistema de remediação eletrocinética                                       |
| ETR   | - | Elementos de terras raras  |

## LISTA DE SIMBOLOS

|            |   |
|------------|---|
| $a_i$      | - Atividade da espécie i, adimensional  |
| $A$        | - Variável codificada para o planejamento experimental, adimensional                        |
| $A_{st}$   | - Área da seção transversal ao fluxo, m <sup>2</sup>  |
| $B$        | - Variável codificada para o planejamento experimental, adimensional                        |
| $c_i^n$    | - Concentração molar da espécie i em n, mol.l <sup>-1</sup>                                 |
| $C^n$      | - Concentração mássica de lantânio total em n, ppm  |
| $\bar{C}$  | - Concentração mássica média de lantânio, ppm   |
| $C.Ac.$    | - Consumo de ácido, g. g <sup>-1</sup>  |
| $C.E.$     | - Consumo energético, Wh.g <sup>-1</sup>  |
| $d_c$      | - Diâmetro médio da partícula de ECAT, m  |
| $d_{poro}$ | - Diâmetro do poro, m   |
| $D_i$      | - Coeficiente de difusão a diluição infinita da espécie i, cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> |
| $D_i^*$    | - Coeficiente de difusão efetiva da espécie i, cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>             |
| $e^-$      | - elétron   |
| $E$        | - Potencial elétrico, V   |
| $E^0$      | - Potencial padrão de reação, V   |
| $E'_A$     | - Potencial elétrico do anodo, V  |
| $E'_C$     | - Potencial elétrico do catodo, V   |
| $F$        | - Constante de Faraday, C.mol <sup>-1</sup>   |
| $g$        | - Aceleração da gravidade, m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>                                  |
| $h$        | - Altura hidráulica do sistema, m   |
| $I$        | - Corrente elétrica, A  |
| $I_{ion}$  | - Corrente iônica, A  |
| $I_{med}$  | - Corrente elétrica média do experimento, A   |
| $J_i$      | - Fluxo total da espécie i, mol.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup>                            |
| $J_i^n$    | - Fluxo da espécie i em n, mol.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup>                             |
| $k_{ax}$   | - Coeficiente de transferência de massa axial de La, m.s <sup>-1</sup>                      |
| $k_e$      | - Coeficiente eletro-osmótico, m.s <sup>-1</sup>  |
| $k_{ec}$   | - Coeficiente eletrocinético de lantânio, m.s <sup>-1</sup>                                 |
| $k_h$      | - Coeficiente de permeabilidade hidráulica, m.s <sup>-1</sup>                               |

|            |   |
|------------|---|
| $k_L^i$    | - Coeficiente de transferência de massa de i na fase líquida, m.s <sup>-1</sup>                               |
| $k_p$      | - Coeficiente de transferência de massa nos poros, m.s <sup>-1</sup>  |
| $k_p'$     | - Coeficiente de transferência de massa nos poros, s <sup>-1</sup>  |
| $l$        | - Espessura da câmara, m  |
| $L$        | - Comprimento do leito, m   |
| $m_{ecat}$ | - Massa de ECAT inserida no reator, kg  |
| $m^n$      | - Massa de La no ponto n, g   |
| $M_i$      | - Massa molar de i, g.mol <sup>-1</sup>   |
| $p$        | - Pressão, Pa   |
| $P_j$      | - Ponto de coleta de amostra no leito do SREC (j=1,2,3,4 ou 5)  |
| $q_h$      | - Vazão volumétrica, m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup>  |
| $r_i$      | - Taxa de formação de i por reação, g.m <sup>-3</sup> .s <sup>-1</sup>  |
| $R$        | - Constante universal dos gases, J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>   |
| $R^2$      | - Coeficiente de correlação ao quadrado, adimensional   |
| $R_{aj}^2$ | - Coeficiente de correlação ao quadrado ajustado, adimensional  |
| $Re$       | - Número de Reynolds, adimensional  |
| $Rem_s$    | - Remoção específica de lantânio em solução, g.kg <sup>-1</sup>   |
| $Rem_T$    | - Fração de remoção do lantânio total do ECAT, %  |
| $S/L$      | - Razão entre massa de sólido e volume de solução em mistura, g/ml  |
| $Sc$       | - Número de Schmidt, adimensional   |
| $Sh$       | - Número de Sherwood, adimensional  |
| $t$        | - Tempo, s  |
| $T$        | - Temperatura absoluta, K   |
| $u$        | - Velocidade do fluido, m.s <sup>-1</sup>   |
| $U_i$      | - Coeficiente de migração a diluição infinita da espécie i, cm <sup>2</sup> .V <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> |
| $U_i^*$    | - Coeficiente de migração efetivo da espécie i, cm <sup>2</sup> .V <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup>             |
| $v^{sol}$  | - Volume da solução, ml   |
| $V_A$      | - Queda de potencial elétrico na câmara anódica, V  |
| $V_C$      | - Queda de potencial elétrico na câmara catódica, V   |
| $V_D$      | - Queda de potencial elétrico no diafragma, V   |
| $V_{ohm}$  | - Queda de potencial elétrico causado por resistência ôhmica total, V   |

|                 |   |
|-----------------|---|
| $w$             | - Potência elétrica consumida nos eletrodos, W  |
| $x$             | - Coordenada cartesiana   |
| $x_{La}^{ECAT}$ | - Fração mássica de lantânio no ECAT, adimensional                                    |
| $y$             | - Variável resposta do modelo estatístico   |
| $Y$             | - Zeólita Y   |
| $z_i$           | - Carga da espécie i, adimensional  |
| $\alpha$        | - Nível de significância, %   |
| $\beta_j$       | - Efeito dos fatores do modelo estatístico, (j=1, 2, 3...)                            |
| $\delta$        | - Altura da camada limite de concentração, m  |
| $\varepsilon$   | - Porosidade, adimensional  |
| $\epsilon$      | - Erro experimental do modelo estatístico   |
| $\kappa_j$      | - Constante de equilíbrio da reação química j   |
| $\mu^{sol}$     | - Viscosidade da solução, Pa.s  |
| $\bar{\mu}_i$   | - Potencial eletroquímico da espécie i, J.mol <sup>-1</sup>                           |
| $\mu_i^0$       | - Potencial químico da espécie i no estado padrão, J.mol <sup>-1</sup>                |
| $\rho^{sol}$    | - Densidade mássica da solução, g.ml <sup>-1</sup>                                    |
| $\tau$          | - Tortuosidade do meio, adimensional  |
| $\phi$          | - Fator de proporcionalidade entre C <sup>des</sup> e C <sup>sol</sup> , adimensional |
| $\Omega_{ohm}$  | - Resistência ôhmica da célula eletroquímica, Ohm                                     |
| $\nabla$        | - Operador diferencial do gradiente da variável subsequente                           |

#### Sobrescritos n

|     |                                  |    |                 |
|-----|----------------------------------|----|-----------------|
| ax  | - Dispersão axial                | d  | - Difusão       |
| CA  | - Câmara anódica                 | e  | - Eletro-osmose |
| CC  | - Câmara catódica                | h  | - Hidráulico    |
| des | - Dessorvido                     | m  | - Migracional   |
| ele | - Eletrólito                     | T  | - Total         |
| f   | - Final                          | eq | - Equilíbrio    |
| o   | - Inicial                        |    |                 |
| P   | - Poro                           |    |                 |
| sol | - Solução livre entre partículas |    |                 |
| sup | - Superfície externa             |    |                 |



### Elementos e fórmulas químicas

|   |   |
|---|---|
| Al  | - Alumínio elementar                      |
| Al <sup>+3</sup>                                | - Alumínio iônico                         |
| Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> | - Sulfato de alumínio                     |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                  | - Alumina ou óxido de alumínio (III)      |
| Ca  | - Cálcio elementar                        |
| Ce  | - Cério elementar                         |
| CH <sub>3</sub> COOH                            | - Ácido acético                           |
| e <sup>-</sup>                                  | - Elétron transferido                     |
| Fe  | - Ferro elementar                         |
| Fe <sup>+2</sup>                                | - Íon ferro (II) ou ferroso               |
| Fe <sup>+3</sup>                                | - Íon ferro (III) ou férrico              |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                  | - Óxido férrico                           |
| FeSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>                  | - Complexo iônico sulfatoférrico (I)      |
| Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>  | - Complexo iônico dissulfatoferrato (I)   |
| H   | - Hidrogênio elementar                    |
| H <sup>+</sup>                                  | - Íon hidrogênio, ou próton               |
| H <sub>2</sub>                                  | - Hidrogênio molecular                    |
| HCl   | - Ácido clorídrico                        |
| HF  | - Ácido fluorídrico                       |
| HNO <sub>3</sub>                                | - Ácido nítrico                           |
| H <sub>2</sub> O                                | - Água                                    |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                  | - Ácido sulfúrico                         |
| H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>                  | - Ácido fosfórico                         |
| Ir  | - Irídio elementar                        |
| La  | - Lantânio elementar                      |
| La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                  | - Óxido de lantânio                       |
| La <sup>+3</sup>                                | - Íon lantânio                            |
| La <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> | - Sulfato de lantânio                     |
| LaSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>                  | - Complexo iônico sulfatolantânio(I)      |
| La(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>  | - Complexo iônico dissulfatolantanato (I) |
| M   | - Elemento metálico qualquer              |
| N   | - Nitrogênio elementar                    |
| Na  | - Sódio elementar                         |

|                          |                                |
|--------------------------|--------------------------------|
| $\text{Na}^+$            | - Íon sódio                    |
| $\text{NaOH}$            | - Hidróxido de sódio           |
| $\text{Na}_2\text{CO}_3$ | - Carbonato de sódio           |
| $\text{Na}_2\text{SO}_4$ | - Sulfato de sódio             |
| $\text{NH}_3$            | - Amônia                       |
| $\text{NH}_4\text{OH}$   | - Hidróxido de amônio          |
| $\text{Ni}$              | - Níquel                       |
| $\text{Ni}^{+2}$         | - Íon níquel (II)              |
| $\text{O}$               | - Oxigênio                     |
| $\text{O}_2$             | - Oxigênio molecular           |
| $\text{OH}^-$            | - Íon hidróxido                |
| $\text{P}$               | - Fósforo elementar            |
| $\text{P}_2\text{O}_5$   | - Pentóxido de fósforo         |
| $\text{Pb}$              | - Chumbo elementar             |
| $\text{Ru}$              | - Rutênio elementar            |
| $\text{S}$               | - Enxofre elementar            |
| $\text{Si}$              | - Silício elementar            |
| $\text{SiO}_2$           | - Sílica ou dióxido de silício |
| $\text{SO}_4^{-2}$       | - Íon sulfato                  |
| $\text{Ti}$              | - Titânio elementar            |
| $\text{V}$               | - Vanádio elementar            |
| $\text{V}^{+3}$          | - Íon vanádio (III)            |
| $\text{VO}^{+2}$         | - Íon oxovanádio (IV)          |
| $\text{VO}_2^+$          | - Íon oxovanádio (V)           |

### Subscritos

|     |                                      |
|-----|--------------------------------------|
| (g) | - Composto no estado gasoso          |
| P   | - No interior dos poros              |
| sol | - Em solução livre                   |
| sup | - Na superfície externa da partícula |

## SUMÁRIO

|          |  |    |
|----------|--|----|
| <b>1</b> | <b>INTRODUÇÃO</b>                                      | 21 |
| <b>2</b> | <b>OBJETIVOS</b>                                       | 23 |
| 2.1      | OBJETIVO GERAL   | 23 |
| 2.2      | OBJETIVOS ESPECÍFICOS                                  | 23 |
| <b>3</b> | <b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>                           | 24 |
| 3.1      | O PETRÓLEO   | 24 |
| 3.2      | O CRAQUEAMENTO CATALÍTICO FLUIDIZADO DE PETRÓLEO (FCC) | 25 |
| 3.3      | OS CATALISADORES FCC                                   | 26 |
| 3.3.1    | Estrutura  | 27 |
| 3.3.2    | Desativação  | 30 |
| 3.3.3    | Reaproveitamento, reciclagem e recuperação             | 31 |
| 3.4      | ELEMENTOS DE TERRAS RARAS                              | 32 |
| 3.4.1    | Importância econômica                                  | 32 |
| 3.4.2    | Terras raras nos catalisadores FCC                     | 34 |
| 3.4.3    | Reciclagem de elementos de terras raras                | 35 |
| 3.4.4    | Equilíbrio químico do lantânio na presença de sulfato  | 41 |
| 3.5      | REMEDIÇÃO ELETROKINÉTICA                               | 43 |
| 3.5.1    | Transporte de massa                                    | 45 |
| 3.5.1.1  | Difusão  | 46 |
| 3.5.1.2  | Eletromigração   | 49 |
| 3.5.1.3  | Eletro-osmose  | 50 |
| 3.5.1.4  | Eletroforese   | 52 |
| 3.5.1.5  | Fluxo hidráulico                                       | 52 |
| 3.5.2    | Reações químicas                                       | 53 |
| 3.5.2.1  | Reações nos eletrodos                                  | 53 |
| 3.5.2.2  | Reações no leito                                       | 54 |
| 3.5.3    | Aspectos Energéticos                                   | 55 |
| 3.6      | REMEDIÇÃO ELETROKINÉTICA DE CATALISADORES DESATIVADOS  | 57 |
| <b>4</b> | <b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>                             | 62 |
| 4.1      | MATERIAIS  | 62 |
| 4.2      | MÉTODOS EXPERIMENTAIS                                  | 62 |

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| 4.2.1    | Testes de sorção .....                                | 62        |
| 4.2.2    | Configuração do sistema .....                         | 63        |
| 4.2.3    | Lixiviação .....                                      | 64        |
| 4.2.4    | Testes de SREC .....                                  | 65        |
| 4.2.5    | Planejamento experimental .....                       | 66        |
| 4.3      | MÉTODOS ANALÍTICOS .....                              | 69        |
| 4.3.1    | Cromatografia iônica .....                            | 69        |
| 4.3.2    | Espectroscopia de Fluorescência de Raio-X (FRX) ..... | 69        |
| 4.3.3    | Granulometria por Difração a Laser .....              | 70        |
| 4.4      | CRITÉRIOS DE DESEMPENHO.....                          | 70        |
| 4.4.1    | Taxa de acúmulo .....                                 | 70        |
| 4.4.2    | Remoção Específica de La.....                         | 70        |
| 4.4.3    | Remoção total de lantânio do ECAT .....               | 71        |
| 4.4.4    | Consumo energético .....                              | 71        |
| 4.4.5    | Consumo de ácido.....                                 | 71        |
| <b>5</b> | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>                    | <b>72</b> |
| 5.1      | CARACTERIZAÇÃO DO ECAT .....                          | 72        |
| 5.1.1    | Análise química .....                                 | 72        |
| 5.1.2    | Análise granulométrica .....                          | 73        |
| 5.2      | TESTES PRELIMINARES .....                             | 74        |
| 5.2.1    | Testes de sorção .....                                | 75        |
| 5.2.2    | Lixiviação.....                                       | 81        |
| 5.2.2.1  | Repouso .....   | 81        |
| 5.2.2.2  | Fluxo hidráulico .....                                | 82        |
| 5.2.3    | Testes de SREC .....                                  | 82        |
| 5.2.3.1  | SREC com fluxo hidráulico .....                       | 84        |
| 5.2.3.2  | Perfil de concentrações .....                         | 87        |
| 5.2.4    | Custos de operação - Testes .....                     | 90        |
| 5.3      | REMEDIAÇÃO ELETROCINÉTICA .....                       | 93        |
| 5.3.1    | Definição das condições experimentais .....           | 93        |
| 5.3.2    | Resultados dos experimentos do PCC .....              | 94        |
| 5.3.3    | Análise de variância.....                             | 99        |

|          |   |            |
|----------|---|------------|
| 5.3.4    | Custos de operação - PCC.....                                     | 104        |
| 5.3.5    | Melhor condição .....   | 106        |
| 5.3.5.1  | Dispersão axial .....   | 107        |
| 5.3.5.2  | Eletromigração e eletro-osmose.....                               | 110        |
| 5.4      | DISCUSSÃO FINAL .....   | 113        |
| <b>6</b> | <b>CONCLUSÃO .....</b>  | <b>115</b> |
| 6.1      | PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS .....                            | 116        |
|          | <b>REFERÊNCIAS .....</b>  | <b>117</b> |
|          | <b>APÊNDICE 1 - REGRESSÃO LINEAR TESTES DE SORÇÃO .....</b>       | <b>126</b> |
|          | <b>APÊNDICE 2 - PERMEABILIDADE HIDRÁULICA NA LIXIVIAÇÃO .....</b> | <b>127</b> |
|          | <b>APÊNDICE 3 – REMOÇÃO ESPECÍFICA DE LANTÂNIO .....</b>          | <b>128</b> |
|          | <b>APÊNDICE 4 – CUSTOS DE OPERAÇÃO.....</b>                       | <b>129</b> |
|          | <b>APÊNDICE 5 – PERFIS DE CONCENTRAÇÃO .....</b>                  | <b>130</b> |
|          | <b>APÊNDICE 6 – ANÁLISE ESTATÍSTICA DO PCC .....</b>              | <b>135</b> |

## 1 INTRODUÇÃO

O craqueamento catalítico fluidizado, ou FCC, é uma das principais tecnologias de conversão na indústria de refino de petróleo. Tal processo converte frações de óleo com baixa demanda em produtos de maior valor agregado por meio do emprego de catalisador sólido. Quando o seu potencial de craqueamento é reduzido, esse material é descartado em aterros classificados ou enviado para co-processamento em cimenteiras, pois os depósitos de coque, sua acidez e teor de metais pesados, tornam-no um resíduo tóxico. Para manter a conversão das unidades, uma nova batelada de catalisador deve ser suprida ao processo; com isso, estima-se que aproximadamente 840 mil toneladas deste tipo de material sejam produzidos por ano no mundo (AFONSO *et al.*, 2004; AKCIL *et al.*, 2015; VOGT; WECKHUYSEN, 2015).

O catalisador FCC costuma conter lantânio e outros metais de terras raras leves em sua matriz ativa, chamada zeólita. Tais elementos possuem demanda na indústria de alta tecnologia e, atualmente, seu mercado internacional é dominado pela China, responsável por mais de 70 % da produção mundial de 2018. Na última década, o país reduziu as quotas de exportação, o que gerou intensa flutuação nos preços. Ao mesmo tempo em que esta situação ameaça o abastecimento de muitas economias globais, também estimula outros países a procurarem alternativas e a desenvolver sua própria indústria de terras raras (BINNEMANS *et al.*, 2015; JHA *et al.*, 2016, U.S.A. Department of the interior, 2019).

Reconhecida a importância estratégica dos metais de terras raras para o avanço industrial e tecnológico nacional, aliada à necessidade e valorização do desenvolvimento de uma economia sustentável e cíclica de materiais não renováveis, grupo no qual estes estão inseridos, a reciclagem destes metais sugere-se promissora. De tal forma que o número de trabalhos publicados no mundo quadruplicou na última década; sendo a lixiviação química uma tecnologia extensivamente estudada como etapa de remoção (JYOTHI *et al.*, 2020).

Entre outras tecnologias limpas e viáveis disponíveis para tratamento de resíduos sólidos, destaca-se a remediação eletrocinética. Essa é uma tecnologia eletroquímica usada para remoção de metais e outros contaminantes, aplicada tradicionalmente em solos. Nos últimos anos, o Grupo de Eletroquímica Aplicada, UFPR, tem desenvolvido um sistema de remediação eletrocinética em amostras de

catalisadores FCC desativados que se mostra promissor na remoção de lantânio deste material, com remoção de mais de 80 % e também de parte de metais contaminantes, aumentando, por fim, a superfície ativa do material para possibilitar reutilização em outros processos (MAIDEL; PONTE, M. J. J. S.; PONTE, H. de A., 2019; LEONEL *et al.*, 2015; VALT *et al.*, 2015).

Após a remoção do lantânio em fase líquida, é possível ainda sua purificação por meio de precipitação seletiva. Em Maidel (2016) compara-se a recuperação por essa técnica via remediação eletrocinética e lixiviação ácida concluindo que a primeira consome até 80 % menos energia e reagentes (em escala laboratorial) para o mesmo desempenho de remoção, facilitando assim a obtenção de precipitado mais puro. Ainda assim, a remediação eletrocinética precisa ser aprimorada para a reciclagem de terras raras, pois as condições até então aplicadas são baseadas em estudos cujos objetivos são de remoção de metais contaminantes e recuperação de atividade.

A hipótese feita por este projeto é de que é possível extrair mais de 80 % do lantânio contido no catalisador FCC desativado pela lixiviação ácida assistida por remediação eletrocinética, possibilitando a reciclagem do próprio catalisador e também do metal, para uso em outros processos e materiais. De forma a reduzir os gastos com energia e geração de efluentes, de forma a tornar o processo economicamente competitivo e adequado às restrições ambientais.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo desta tese é reduzir o consumo de reagente e energia na remoção de lantânio de catalisadores FCC desativados por meio de lixiviação ácida assistida por remediação eletrocinética, de forma a viabilizar o processo em termos econômicos e ambientais, assim como permitir a obtenção de solução mais pura.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para alcançar o propósito geral do trabalho, foram determinados alguns objetivos parciais:

- a) determinar os efeitos de intensidade de campo elétrico e concentração de ácido sulfúrico no eletrólito no transporte de massa das espécies contendo lantânio, utilizando para isso planejamento e análise estatística;
- b) estimar coeficientes de transporte dos fenômenos envolvidos, por meio de experimentos onde cada fenômeno possa ser considerado isolado dos demais. Para que seja possível desenvolver simulações em outras condições de processo;
- c) definir as melhores condições para reduzir gastos energéticos e consumo de ácido do tratamento eletrocinético;
- d) produzir solução final, no processo de eletrorremediação, com maior concentração de lantânio possível para o material utilizado.



### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo é destinado a apresentar os processos, materiais e fenômenos tratados no trabalho. Inicialmente explica-se sucintamente sobre petróleo e o processo FCC, do qual é proveniente a matéria-prima: o catalisador FCC desativado. Na sequência, alguns detalhes sobre este tipo de catalisador são expostos e assim como os seus constituintes de interesse: os elementos de terras raras. Por fim, a remediação eletrocinética é apresentada, com detalhamentos sobre mecanismos de transporte e reações envolvidas e os trabalhos já realizados pelo grupo de eletroquímica aplicada - GEA - no qual o presente projeto integra.

#### 3.1 O PETRÓLEO

O petróleo caracteriza-se por uma mistura de composição variável de diversos tipos de hidrocarbonetos, sendo parte deles nitrogenados, oxigenados, sulfurados e com traços de constituintes metálicos, como ferro, níquel e vanádio. É derivado da decomposição gradual da matéria orgânica durante centenas de milhões de anos, sob condições de alta pressão e temperatura, que migrou e foi aprisionada em rochas permeáveis e porosas, formando ali um reservatório. Os componentes do petróleo cru dispõem de uma ampla variação de estrutura molecular e volatilidade, sendo assim, possível sua separação em frações por destilação (SPEIGHT, 2017).

Os constituintes mais simples são hidrocarbonetos saturados conhecidos como parafinas, neste grupo está o metano, os líquidos que formam a gasolina e graxas cristalinas. O grupo dos compostos saturados contendo anéis de carbono são conhecidos como naftênicos e se estendem desde líquidos voláteis, como a nafta, até substâncias de alto peso molecular, como os asfaltenos. O terceiro grupo, dos compostos com um ou mais anéis benzênicos, são os chamados aromáticos, sendo o mais popular entre eles o benzeno, matéria-prima para diversos petroquímicos (SPEIGHT, 2017; SZKLO; ULLER, 2008).

Produtos de petróleo tem grande variedade de aplicações que variam de combustíveis gasosos e líquidos a lubrificantes de máquinas, em estado próximo ao sólido. Os combustíveis derivados de petróleo contribuem em aproximadamente um terço a metade do abastecimento de energia mundial e, em geral, são constituídos pelas frações de hidrocarbonetos mais leves (SPEIGHT, 2017).

### 3.2 O CRAQUEAMENTO CATALÍTICO FLUIDIZADO DE PETRÓLEO (FCC)

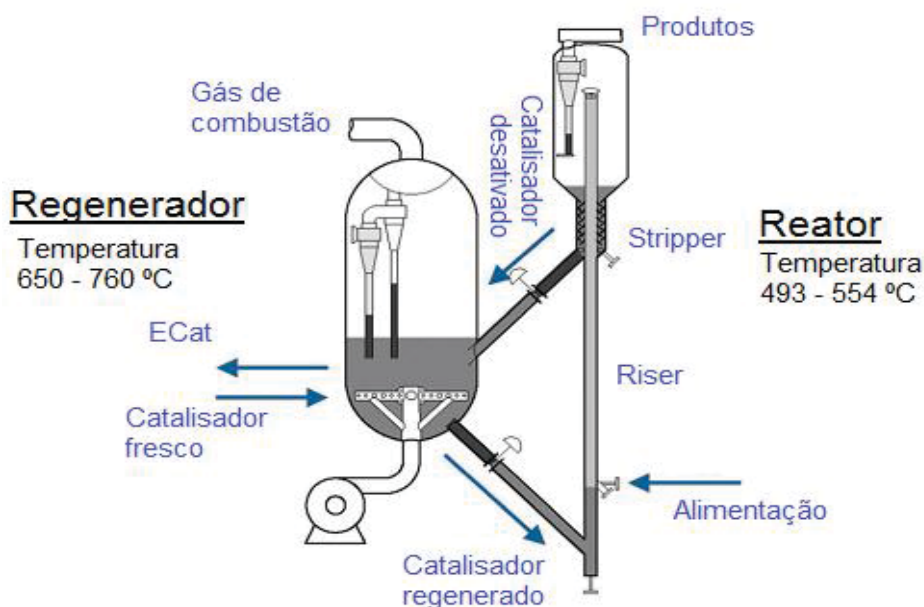
O refino de petróleo é o conjunto de processos de separação de suas frações e na subsequente transformação em produtos comercializáveis, as operações devem ser selecionados de forma que os produtos sejam manufaturados de acordo com as demandas do mercado, desta forma, a refinaria deve possuir flexibilidade para alterar a produção conforme necessidade. Isto é possível com o auxílio de processos térmicos, que transformam o excesso de óleo pesado em produtos comerciáveis (SPEIGHT, 2017; SZKLO; ULLER, 2008; VOGT; WECKHUYSSEN, 2015).

Entre esses processos, o craqueamento catalítico fluidizado (FCC, da sigla em inglês para *fluidized cracking catalyst*) é uma das principais tecnologias de conversão na indústria de refino de óleo. Esta unidade utiliza calor, pressão e catalisadores como agentes de fracionamento da mistura de hidrocarbonetos. É capaz de produzir gasolina de alta octanagem, com grande proporção de iso-parafinas e aromáticos de boa estabilidade e baixa quantidade de compostos sulfurados. Há também a possibilidade de craqueamento catalítico seletivo para olefinas de baixo peso molecular - eteno e propeno - que pode ser obtida por modificações operacionais, e outros produtos como diesel e GLP (FAHIM; AL-SAHHAF; ELKILANI, 2009; SPEIGHT, 2017; SZKLO; ULLER, 2008; VOGT; WECKHUYSSEN, 2015).

A carga de alimentação do FCC é, normalmente, uma mistura constituída de gasóleos. Estes são produtos secundários, relativamente pesados e de baixo valor agregado, provenientes das unidades de destilação atmosférica, destilação a vácuo, coqueamento e desasfaltação. Assim, o FCC torna a refinaria mais flexível em relação ao óleo bruto que recebe (FAHIM; AL-SAHHAF; ELKILANI, 2009; SZKLO; ULLER, 2008).

As reações de craqueamento constituem-se de processos endotérmicos, o calor requerido é produzido no regenerador pela queima do coque depositado nos poros do catalisador e de uma pequena parte da carga de alimentação. A FIGURA 1 ilustra o ciclo do catalisador no reator e regenerador FCC (VOGT; WECKHUYSSEN, 2015).

FIGURA 1 - FLUXOGRAMA DO REATOR E REGENERADOR FCC



FONTE: Adaptado de VOGT e WECKHUUSEN (2015, p. 7344).

O catalisador regenerado mistura-se à corrente de alimentação pré-aquecida no fundo do reator, um duto vertical chamado *riser*, cuja temperatura de fundo alcança aproximadamente 550 °C. A mistura reagente expande-se conforme gases são formados nas reações de craqueamento e rapidamente fluidiza, ascendendo ao longo do reator a velocidades de aproximadamente 40 m.s<sup>-1</sup>. No topo do *riser* a temperatura reduz-se até 500 °C (VOGT; WECKHUUSEN, 2015).

O catalisador separa-se dos produtos em um conjunto de ciclones e passa por uma coluna de *stripping* para remoção de resíduos por tratamento a vapor. Os produtos são então separados por processos de destilação. O catalisador é transferido ao regenerador, onde queima-se o coque depositado em seus poros durante o craqueamento a temperaturas de até 760 °C. O catalisador, regenerado e aquecido, retorna então ao *riser* para ser reutilizado no *riser* (VOGT; WECKHUUSEN, 2015).

### 3.3 OS CATALISADORES FCC

Os catalisadores empregados no processo de FCC estão entre as maiores inovações na indústria do refino, este material deve ser poroso e altamente adsorativo e sua performance é afetada pelo método de produção e aditivos que recebe. Conforme as demandas do processo de craqueamento (SPEIGHT, 2017):

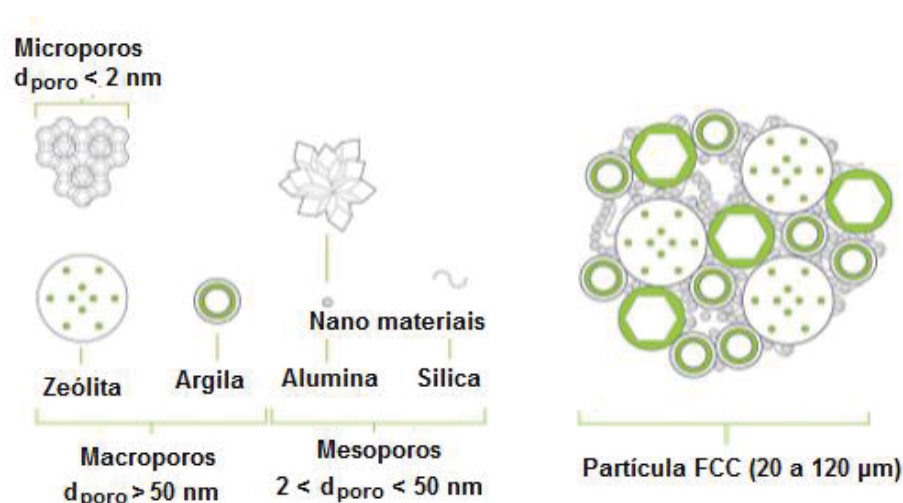
- a) atividade: alta conversão dos componentes da carga de alimentação;

- b) seletividade: conversão favorável aos produtos de maior demanda;
- c) acessibilidade: facilidade de acesso dos reagentes aos sítios ativos na superfície do catalisador;
- d) resistência mecânica: ao atrito entre as partículas e contra as paredes dos equipamentos;
- e) estabilidade hidrotérmica: capacidade de suportar a temperatura e a pressão do vapor no regenerador e no *stripper*;
- f) tolerância a metais: mitigar a ação química dos metais presentes na carga de alimentação;
- g) seletividade ao coque: produzir o mínimo de coque como produto secundário.
- h) fluidização: o catalisador deve ser capaz de ser fluidizado nas condições de processo.

### 3.3.1 Estrutura

O catalisador FCC típico constitui-se de partículas esféricas com diâmetros entre 20 a 120  $\mu\text{m}$  e estrutura porosa com sítios ácidos ativos, onde efetuam-se as reações de craqueamento. Cerca de 90 % de sua atividade catalítica deve-se à uma estrutura cristalina microporosa chamada zeólita, inserida sobre a superfície de uma matriz argilosa macroporosa. Outros aditivos como alumina e sílica são adicionados para a formação de mesoporos ativos, permitindo a conversão de moléculas maiores. Sua estrutura típica ativa está esquematizada na FIGURA 2, onde pode-se observar a distribuição do tamanho dos poros por material constituinte, ilustrando a complexidade envolvida em sua elaboração. O tamanho dos poros é fundamental para definição da seletividade desse catalisador, ou seja, determina que tipos de produtos serão formados para determinada carga, pois funcionam como peneiras moleculares (AKAH, 2017; AKCIL *et al.*, 2015; BUSCA *et al.*, 2014; VOGT; WECKHUYSEN, 2015).

FIGURA 2 – COMPOSIÇÃO E ESTRUTURA TÍPICAS DA PARTÍCULA DE CATALISADOR FCC

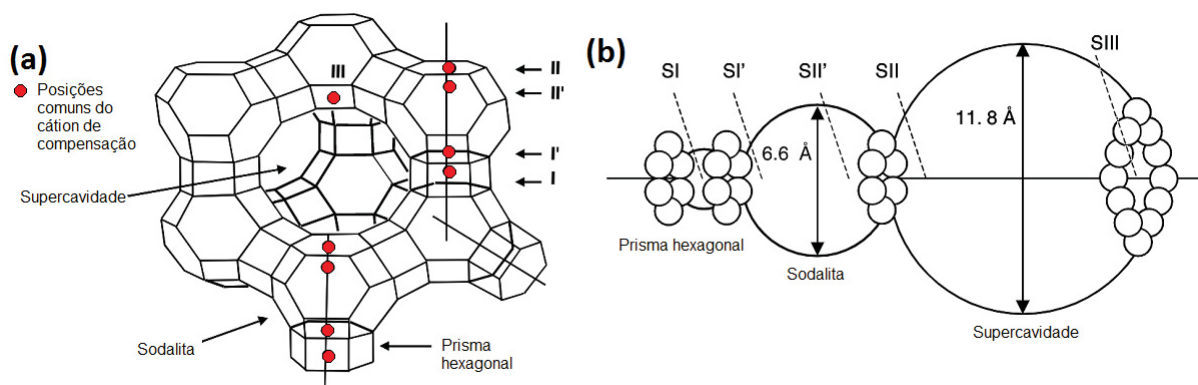


FONTE: Adaptado de Vogt e Weckhuysen (2015, p. 7346)

As reações de conversão nos sítios ativos ocorrem em estágios, sendo as moléculas maiores convertidas na matriz, seguindo os produtos aos poros da zeólita. Estas reações são uma combinação de craqueamento térmico e catalítico, sendo o catalítico mais expressivo conforme as moléculas tornam-se menores. A zeólita do tipo Y – FAU, no código IUPAC - ou faujasita sintética tem sido utilizada como um dos principais componentes catalíticos deste processo os anos 60 (HENSEN; VAN VEEN 2003; SOUZA-AGUIAR; TRIGUEIRO; ZOTIN, 2013; VOGT; WECKHUYSEN, 2015).

A estrutura química da célula unitária da zeólita Y é  $M_{x/z}(AlO_2)_x(SiO_2)_y$ . Ela costuma ser produzida pela substituição de um cátion  $Si^{+4}$  por um  $Al^{+3}$  de uma estrutura de sílica microporosa ( $SiO_2$ ), a relação Si/Al ( $y/x$ ) é otimizada de modo a possuir boa atividade e resistência, geralmente a um valor acima de 1,5. Esta substituição resulta em cargas negativas na estrutura, compensado pelo cátion extra rede M, de carga z, que ocupa as cavidades, ou microporos, da zeólita em função de seu tamanho e afinidade química. A FIGURA 3 apresenta a estrutura tridimensional da célula unitária da faujasita e abaixo um esquema planificado de suas cavidades, com destaque para os sítios onde podem localizar-se os cátions de compensação: no prisma hexagonal (SI), na cavidade sodalita (SI' e SII') e nas supercavidades (SII e SIII) (BUSCA, 2017; HENSEN; VAN VEEN 2003; KALOGERAS; VASSILIKOU-DOVA, 1998; SOUZA-AGUIAR; TRIGUEIRO; ZOTIN, 2013).

FIGURA 3 – ZEÓLITA Y (a) ESTRUTURA 3D (b) ESQUEMA PLANIFICADO DOS MICROPOROS



FONTE: Adaptado de Hensen e van Veen (2003).

Atualmente este tipo de zeólita é sintetizada na forma NaY, com o sódio (Na) como cátions de compensação no sítio SI'. Porém, esta é uma forma pouco resistente e ativa para o FCC. Por isso a zeólita passa por um processo de troca iônica em que substitui-se o sódio por outros cátions, normalmente prótons ( $H^+$ ) e terras raras (ETR), como lantânio e cério, estabelecendo-se a forma (ETRHY), chamada de zeólita ultraestabilizada (SOUZA-AGUIAR; TRIGUEIRO; ZOTIN, 2013).

A configuração tridimensional, o número de íons móveis e de sítios vizinhos disponíveis conferem condutividade iônica a essa classe de materiais. Os diferentes níveis de energia dos sítios determinam a localização preferencial dos cátions e sua mobilidade. Os cátions nas posições SII e SII' são responsáveis pela condutividade iônica da zeólita desidratada, com contribuição negligenciável daqueles em SI e SI'. Formando uma sequência de saltos catiônicos durante a difusão iônica na sequência: SII → SII' → SIII. Pois os sítios SIII tem menor nível de energia que os demais. Este mecanismo de saltos em sítios ativos ocorre durante as reações de troca iônica na superfície da zeólita e pode ser intensificada com a adsorção de moléculas polares (KALOGERAS; VASSILIKOU-DOVA, 1998).

Outra característica importante que confere atividade catalítica à zeólita é sua acidez, devido aos centros ácidos de Brønsted e Lewis. Os centros ácidos de Brønsted liberam prótons (acidez protônica) pelo efeito da polarização gerada pelo alumínio. Estes sítios são os principais responsáveis pela cinética e seletividade do craqueamento, sendo regenerados após as reações. Os centros ácidos de Lewis tem acidez mais branda e ocorrem pela presença de espécies metálicas, geralmente

alumínio extrarrede ou metais de transição (BUSCA, 2017; LEONEL, 2016; MORENO; RAJAGOPAL, 2009).

### 3.3.2 Desativação

As principais causas na redução da atividade dos catalisadores FCC devem-se a (AKAH, 2017; CERQUEIRA *et al.*; 2008; FERELLA; INNOCENZI; MAGGIORE, 2016; KALOGERAS; VASSILIKOU-DOVA, 1998):

- a) coque: Quanto mais pesada a carga de alimentação da unidade FCC, maior a tendência a formação de coque, um inevitável subproduto das reações de craqueamento composto por resíduos carbonáceos. Estes causam incrustação dos poros do catalisador, dificultando o acesso das moléculas reagentes aos sítios ativos, embora a maior parte ter sido queimada no regenerador;
- b) contaminantes: alguns componentes intrínsecos da carga de alimentação da unidade afetam o rendimento e qualidade dos produtos assim como a vida útil do catalisador. Entre os metais contaminantes, níquel e vanádio são os mais problemáticos, pois podem catalisar reações de desidrogenação, levando a formação de mais coque. Além disso, algumas espécies oxidadas de vanádio podem ocupar os sítios da zeólita como cátions de compensação, com potencial de romper sua estrutura;
- c) transformações físicas: as condições severas de temperatura do processo facilitam a quebra das partículas e até mesmo da estrutura da zeólita e a desaluminação – evasão de alumínio da rede - aumentando a relação Si/Al em até 20, reduzindo acidez e, consequentemente, a seletividade para as reações de craqueamento catalítico, principalmente nos microporos.

Em suma - mesmo com a etapa de regeneração incluída no processo - com o passar dos ciclos a queda na atividade e seletividade do catalisador FCC torna-se irreversível. As estimativas mais conservadoras dizem que uma partícula de catalisador tem atividade satisfatória de aproximadamente 1 mês. Ademais, a circulação do catalisador a altas velocidades causa contínuo atrito entre as partículas e contra as paredes internas dos equipamentos, causando desgaste, fragilização e perda da parcela de tamanho reduzido, carregada com os produtos (CERQUEIRA *et*



*al.*; 2008; FERELLA; INNOCENZI; MAGGIORE, 2016; KALOGERAS; VASSILIKOU-DOVA, 1998).

O presente processo impossibilita a seleção das partículas por idade, as refinarias removem uma pequena fração do inventário total circulante em intervalos fixos. Essa porção removida é uma mistura de várias idades de catalisador, denominada catalisador de equilíbrio ou desativado, ou então, ECAT. Para manter a taxa de conversão adequada adiciona-se catalisador novo ao ciclo, na mesma frequência da remoção de ECAT (AFONSO *et al.*, 2004; AKCIL *et al.*, 2015; CERQUEIRA *et al.*; 2008; VOGT; WECKHUYSEN, 2015).

### 3.3.3 Reaproveitamento, reciclagem e recuperação

Estima-se que cerca de 840 mil toneladas de catalisador FCC foram produzidos no mundo para suprir a demanda das refinarias em 2019 (MARKET RESEARCH REPORT STORE, 2020). A depender do tamanho da unidade, o descarte de ECAT pode alcançar até 30 toneladas por dia. Sendo este considerado um dos resíduos mais tóxicos gerados por refinarias de petróleo, principalmente devido aos depósitos de coque, à sua acidez e ao teor de metais pesados. Portanto seu descarte, que deve ser feito em aterros classificados, tem alto impacto ambiental negativo (AFONSO *et al.*, 2004; AKCIL *et al.*, 2015; VOGT; WECKHUYSEN, 2015).

O principal destino do ECAT no Brasil é o co-processamento em fornos da indústria cimenteira, onde a exposição a altas temperaturas – de até 1600 °C - provoca sua fundição e incorporação ao clínquer - principal matéria-prima do cimento - contribuindo também para a redução das emissões de CO<sub>2</sub>. Além disto, existe a possibilidade de tratamentos térmicos e adição em outros materiais cerâmicos como concreto, tijolos refratários para melhora de propriedades como resistência, densidade e absorção de água (ANTIOHOS; CHOULIARA; TSIMAS, 2006; MYMRIN *et al.*, 2017).

O catalisador de equilíbrio, após ser retirado da unidade FCC, ainda possui quantidade considerável de cristalinidade, metais valiosos e área de superfície, estas características têm estimulado estudos com objetivos de extrair seus componentes, aplicando-se técnicas como lixiviação com ácidos inorgânicos e biolixiviação. Há também interesse em recuperar sua superfície ativa para reutilizá-lo em outros processos de adsorção. Por exemplo, como substituto parcial ou suporte de



catalisadores para produção de combustíveis de biomassa e adsorção de gases poluentes de efluentes gasosos (ANTIOHOS; CHOULIARA; TSIMAS, 2006; FERELLA; INNOCENZI; MAGGIORE, 2016; JOWITT *et al.*, 2018; MYMRIN *et al.*, 2017).

### 3.4 OS ELEMENTOS DE TERRAS RARAS

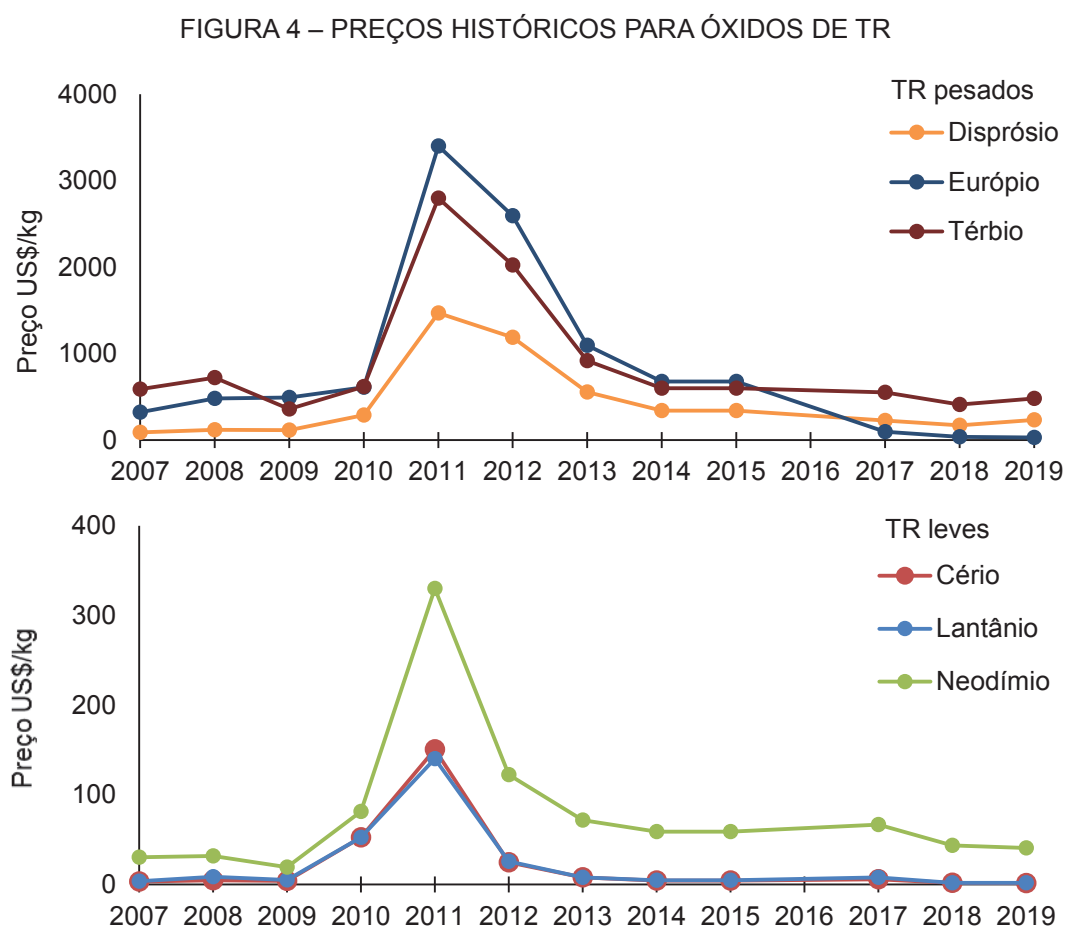
O grupo dos elementos de terras raras (ETR) compõe-se dos 15 metais de transição interna da tabela periódica: grupo dos lantanídeos, do lantânio ao lutécio, adicionados o ítrio e escândio. São elementos que possuem características físicas e químicas similares entre si – como raio iônico, estrutura cristalina, estados de oxidação, eletronegatividade – logo, suas respostas aos processos químicos são semelhantes. Estes metais são divididos em dois grupos que compreendem os ETR leves: do lantânio ao samário, e os ETR pesados: os demais lantanídeos e o ítrio. São metais relativamente abundantes na crosta terrestre, encontrados em uma variedade de minerais como silicatos, haletos, carbonatos e fosfatos, porém costumam apresentar-se em concentrações baixas, o que dificulta sua exploração. Além disso, geralmente são encontrados misturados entre si e sua separação torna-se dispendiosa. As fontes minerais mais frequentemente explorados na mineração de ETR são a bastnazita, a monazita e a xenotima (JHA *et al.*, 2016; JYOTHI *et al.*, 2020).

#### 3.4.1 Importância econômica

Os ETR tem sua principal relevância no setor tecnológico de países industrializados, concentrando-se em áreas de alta tecnologia e energia renovável. O lantânio, especificamente, é adicionado a baterias de dispositivos eletrônicos e automóveis elétricos, ímãs de equipamentos eletrônicos, lâmpadas fluorescentes, sistemas de comunicação óptica, alguns tipos especiais de ligas de aço e catalisadores FCC. O cério, outro ETR leve industrialmente relevante, é utilizado na indústria automotiva, polimento de componentes ópticos, pigmentos para cerâmicas, ímãs permanentes, telas de LCD e eletrodos de tungstênio (BRASIL. Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação, 2013; DAVID; KOCH, 2019; FERELLA; INNOCENZI; MAGGIORE, 2016; JHA *et al.*, 2016; JYOTHI *et al.*, 2020; MESHAM; PANDEY; MANKHAND, 2016).

Durante mais de duas décadas, a China foi responsável por 95 % do fornecimento global de metais de terras raras. A partir de 2005, porém, o governo chinês começou a impor limitações nas cotas de exportação destes, acarretando aumento dos preços e, por isso, estimulando outros países a buscar fontes extras (BRASIL. Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação, 2013; BRASIL. Senado Federal, 2013)

A FIGURA 4 ilustra os preços de alguns óxidos de ETR no mercado internacional desde 2006, destaque para a súbita elevação dos valores em 2011, período de maior restrição Chinês, seguida de relaxamento junto às reações de outros países, que iniciaram a exploração ou reabriram minas antigas. Lantânio e Cério, pelo excesso de oferta atual, mantêm preços relativamente baixos a partir de 2014 (BINNEMANS *et al.*, 2015; BRASIL. Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação, 2013; JHA *et al.*, 2016; DAVID; KOCH, 2019;).



Dados: De 2006 a 2011: BNDES (2012). De 2012 e 2013: Statista (2020). De 2014 a 2019: Consulta anual em Mineral Prices (2020).

FONTE: A autora (2020)

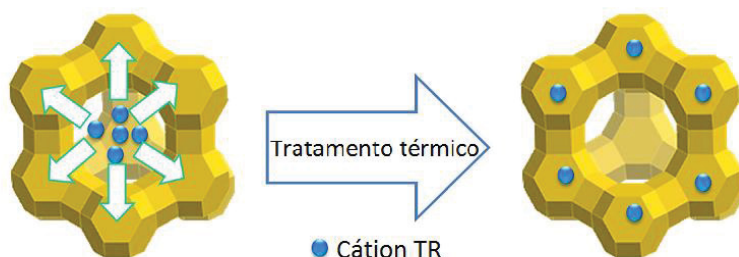
Em 2017, a Comissão Europeia apontou 27 matérias primas minerais críticas ao abastecimento de seus países membros. Nesta lista estão os materiais com risco de escassez de abastecimento e alto impacto na economia europeia. Entre eles figuram os elementos de terras raras, tanto o grupo dos leves quanto dos pesados, dos quais apenas 3 e 8 %, respectivamente, são submetidos a algum tipo de reciclagem, no mundo. O relatório geológico do Estados Unidos de 2019 também listou esses elementos entre os 35 minerais críticos para o desenvolvimento industrial do país (EUROPEAN COMMISSION, 2017; U.S.A. Department of the interior, 2019).

Apesar do Brasil ocupar a 2ª posição mundial em reservas lavráveis de ETR e o Governo Federal ter dado caráter estratégico a esses minerais, o país comercializou apenas 1000 t de minério bruto em 2018, de um total global estimado de 170 mil toneladas, em que a China foi responsável por mais de 70 % da produção (BRASIL. Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação, 2013; BRASIL. Senado Federal, 2013; U.S.A. Department of the Interior, 2019).

#### 3.4.2 Terras raras nos catalisadores FCC

Por meio de processos de troca iônica, parte dos metais de compensação da zeólita Y são substituídos por elementos de terras raras nas supercavidades. Após isso, por um processo de calcinação, os ETR migram para as cavidades sodalita e ligam-se ao oxigênio da rede na posição SI', gerando zeólitas ultraestabilizadas. Essa movimentação está ilustrada na FIGURA 5. Os precursores geralmente são uma mistura de sais solubilizados de lantânio, cério, neodímio e praseodímio. Sendo os dois primeiros responsáveis por 98 % de contribuição. Cerca de 50 % da produção global de lantânio é destinada aos catalisadores FCC, que costumam ter até 3,5 % de sua massa constituída de ETR leves (AKAH, 2017; JHA *et al.*, 2016; DU *et al.*, 2013; KALOGERAS; VASSILIKOU-DOVA, 1998; LIU *et al.*, 2014; SOUZA-AGUIAR; TRIGUEIRO; ZOTIN, 2013).

FIGURA 5 – MOVIMENTAÇÃO DOS CÁTIOS DE ETR DURANTE CALCINAÇÃO DA ZEÓLITA Y



FONTE: Adaptado de Liu *et al.* (2014)

A adição de ETR é reconhecida por aumentar a estabilidade da zeólita pela retenção do alumínio na rede. Tais elementos também são capazes de reagir com o vanádio, passivando-o e reduzindo seus efeitos nocivos à estrutura. Há ainda estudos que os indicam como responsáveis pela maior exposição de sítios ácidos nas supercavidades da zeólita assim como favorecimento à transferência de hidrogênio para hidrocarbonetos insaturados, incrementando a atividade do catalisador (AKAH, 2017; JHA *et al.*, 2016; SOUZA-AGUIAR; TRIGUEIRO; ZOTIN, 2013; VOGT; WECKHUUSEN, 2015).

Ihli *et al.* (2017) constataram, por microtomografias combinadas de DRX e FRX, que o lantânio permanece homogeneamente distribuído na partícula de catalisador FCC desativado, mesmo que a zeólita tenha sofrido amorfização. O que indica que este elemento tende a permanecer integrado ao ECAT, ainda que sob severas condições de FCC.

### 3.4.3 Reciclagem de elementos de terras raras

A reciclagem de metais de terras raras ainda é pouco praticada escala industrial e os processos existentes necessitam otimização e investimentos. Entretanto, podem receber atenção no futuro próximo, sendo que a mineração desses elementos é geralmente limitada e custosa (BRASIL. Senado Federal, 2013; FERELLA; INNOCENZI; MAGGIORE, 2016; GUISELLINI; CIALANI; ULGIATI, 2016; JYOTHI *et al.*, 2020).

A mineração primária de ETR costuma estar associada a sérios problemas ambientais, pois além dos passivos produzidos pelo processamento, em muitos casos - incluindo o brasileiro - o minério está associado a elementos radioativos, como urânio e tório. Neste cenário, a abordagem de economia circular, que promove padrões de produção no modelo de fechamento de ciclo, com foco especial nos resíduos urbanos e industriais, tem recebido atenção de governos e indústrias envolvidos no mercado de materiais críticos (BRASIL. Senado Federal, 2013; DAVID; KOCH, 2019; GUISELLINI; CIALANI; ULGIATI, 2016)

Os resíduos fonte de TR, também chamados materiais secundários, listados na TABELA 1, costumam conter baixos teores desses elementos. Ademais, a complexidade e a dificuldade de coleta, extração e separação para a produção dos elementos são desafios a serem superados para aumentar a taxa de reciclagem. Entretanto, o volume produzido costuma ser tão elevado que a quantidade absoluta de ETR extraída pode ser compensativa (BINNEMANS *et al.*, 2015; JOWITT *et al.*, 2018).

TABELA 1 – MATERIAIS SECUNDÁRIOS FONTES DE ETR

| Origem      | Material                  | Principais TR  |
|-------------|---------------------------|--|
| Mineração   | Fosfogesso                | Leves (0,4 %) <sup>1</sup>                                       |
|             | Lama de bauxita           | TR leves (principalmente Escândio) <sup>1</sup>                  |
| Industriais | Cinzas de carvão mineral  | Lantanídeos em geral (0,1 a 1%, na forma de óxidos) <sup>1</sup> |
|             | Cinzas de incinerador     | TR em geral <sup>1</sup>   |
|             | Catalisadores             | Lantânio e cério <sup>2</sup>                                    |
| Urbanos     | Lâmpadas fluorescentes    | TR em geral <sup>2</sup>   |
|             | Baterias de NiMH          | TR leves <sup>2</sup>  |
|             | Imãs permanentes de NdFeB | Neodímio e outros em menor proporção <sup>2</sup> .              |
|             | Vidros opticos            | Lantânio, gadolínio e ítrio <sup>2</sup> .                       |

FONTE: <sup>1</sup> Binnemans *et al.* (2015); <sup>2</sup> Jha *et al.* (2016)

O principal processo de reciclagem de ETR a partir de materiais secundários apresentado pela literatura atual é a lixiviação em meio ácido. Antes disso, muitos materiais necessitam de separação de seus componentes e redução de tamanho, por britagem e moagem. A solução de lixiviação pode ter concentração de até 9 mol.l<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl ou HNO<sub>3</sub> e razão da mistura massa de sólido por volume de solução (S/L) de até 1:11. O aumento da eficiência pode ser alcançado via suspensão por agitação e aquecimento. Com isso, os metais são transferidos na forma de cátions para a

solução ácida e então purificados, ou em processos de precipitação seletiva, com reagentes como NaOH, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HF e ácido oxálico, ou em processos de troca iônica, onde emprega-se geralmente uma coluna de resina iônica, ou via separação por membranas, ou então em processos de extração líquido-líquido com compostos orgânicos (BINNEMANS *et al.*, 2015; JHA *et al.*, 2016; JYOTHI *et al.*, 2020).

Alguns estudos recentes publicados, referentes a recuperação de ETR de catalisadores FCC, são resumidos nos parágrafos seguintes.

Em Reed *et al.* (2016), ácidos orgânicos, especialmente ácido glucônico, produzidos por culturas de bactérias e fungos foram utilizadas na biolixiviação de ETR de pó de lâmpadas fluorescentes ou ECAT. Desse último, o máximo de remoção resultante foi de 49% dos ETR totais com a cultura de *Gluconobacter Oxydans*. Foi constatada também a possibilidade de melhorar a recuperação pela indução do aumento da produção de ácidos.

Ye *et al.* (2017) determinaram a melhor condição de lixiviação, entre uma série de experimentos, de ECAT com solução de HCl 1 mol.l<sup>-1</sup> e S/L de 1:11, obtendo remoção de 76 % de La e 95 % de Ce, além de 100 % de Na e Ca, durante 9 horas de teste com agitação. Então, utilizaram extração com solvente orgânico para recuperar os ETR a partir do licor filtrado. Seguido de uma etapa de *stripping*, para transferir os íons novamente para fase aquosa.

Wang *et al.* (2017) propuseram a recuperação de ETR e alumínio da escória residual da produção de catalisadores FCC, material com composição química e tamanho de partículas similares a esse catalisador. Variadas condições de lixiviação foram comparadas, sendo que solução 9 mol.l<sup>-1</sup> de HCl e S/L de 1:20 resultaram em remoção de mais de 90 % de ETR em 30 min, sob agitação. Na sequência, foi realizada precipitação seletiva de hidróxido de alumínio a 4,5 pH e hidróxidos de ETR a 8,5 pH. Estes precipitados foram então dissolvidos com HCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em soluções de cloreto de ETR e Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, respectivamente, para preparação de novas zeólitas ativas.

Zhao *et al.* (2017) realizaram calcinação prévia de ECAT a 750 °C e então determinaram as melhores condições de lixiviação deste material, usando solução de 2 mol.l<sup>-1</sup> de HCl e S/L de 1:10 a 60 °C por 2 h, com, resultando em remoção de 99,3 % dos ETR. E então separaram os ETR da solução de lixiviação por meio de extração com compostos orgânicos, onde a melhor eficiência de recuperação foi de 62,88 % do total de ETR.

LePhuc *et al.* (2018) investigaram o efeito de tratamento alcalino ao ECAT, realizado previamente à lixiviação de La com  $\text{HNO}_3$  a  $2 \text{ mol.l}^{-1}$  a  $50^\circ\text{C}$ . O pré-tratamento causou destruição da zeólita, o que aumentou a lixiviação de La de 64 % para 80 % (pré-tratado com  $\text{NaOH}$ ) ou 86 % (pré-tratado com  $\text{NH}_3$ ), respectivamente.

Ferella *et al.* (2019) simularam em software a rentabilidade de um processo de reciclagem de La e Ce de ECAT por lixiviação com ácido sulfúrico e à produção de uma zeólita sintética tipo Na-A a partir do sólido lixiviado. Neste processo, o ácido sulfúrico usado é regenerado por nanofiltração e 85 % da água usada é reciclada no tratamento. A recuperação dos ETR pela tecnologia proposta, por si só, não demonstrou-se economicamente vantajosa, mas o processo torna-se rentável se o ECAT residual for reaproveitado na produção da zeólita e essa destinada a outros processos.

Sadegui *et al.* (2020) testaram alguns processos de lixiviação de ECAT e, entre eles, obtiveram melhor remoção de La por tecnologia assistida por micro-ondas. Onde empregou-se solução de  $\text{HCl}$   $1 \text{ mol.l}^{-1}$ , S/L igual a 1:5 em vaso de PTFE, por 90 segundos de operação, removendo assim todo o lantânio. Apesar disso, a remoção de Al foi muito elevada, 34 %, o que pode ser um problema para a preservação da partícula de catalisador e para o grau de impurezas na solução final. Esses resultados de remoção foram atribuídos às altas condições de temperatura e pressão dentro do vaso. Na sequência uma precipitação alcalina e com oxalato recuperou hidróxido de alumínio, de pureza 88,7 % e sais de oxalato de lantânio de 99,7 % de pureza.

Foram identificadas algumas patentes empregando ECAT como possível fonte para reciclagem de TR:

- a) Vierheilig (2012) formulou um processo no qual Ce e La são removidos de ECAT ou outros materiais sorventes. Neste processo inclui-se uma etapa de lixiviação ácida com  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  ou  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , a temperatura de 45 a  $130^\circ\text{C}$  seguido por filtração e subsequentes lixiviação em estágios. Os metais são então extraídos por compostos de amônia;
- b) Basf. Gao e Owens (2012) descrevem a remoção seguida de precipitação de ETR de ECAT. Utilizando diferentes agentes lixiviantes sobre amostras previamente calcinadas a  $600^\circ\text{C}$  durante 2 horas. Extraíndo mais de 85 % de La e Ce utilizando solução de  $\text{HCl}$  para a lixiviação e produzindo precipitado de elevada pureza pela adição de  $\text{NH}_4\text{OH}$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ;



- c) Ferro-Duo. Kehrmann (2012) especifica um sistema no qual lantânio é recuperado de zeólitas por lixiviação com  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , ácido sulfônico ou fosfônico. Sendo o La em seguida precipitado com adição de oxalato de sódio, potássio ou amônia ou, alternativamente, recuperado por extração com solvente orgânico;
- d) Vegliò *et al.* (2014) apresentam dois métodos diferentes de recuperação de La e Ce. No primeiro, ECAT é lixiviado com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 80 °C por 2 a 3 horas e então os ETR são recuperados em mais de 80 % de rendimento por precipitação com  $\text{NaOH}$ . No segundo processo o ECAT é lixiviado com ácido clorídrico ou nítrico, para evitar precipitação de sulfatos, a 80 °C, durante 2 horas. A recuperação é realizada pela extração com solvente comercial Cyanex 272 e precipitação com ácido oxálico, convertendo para óxidos de La e Ce com até 98 % de pureza após calcinação do precipitado.

O uso de técnicas eletroquímicas para reciclagem de elementos de terras raras, tanto de catalisadores desativados quanto de outros resíduos sólidos, não foi encontrado na literatura especializada. Entre os trabalhos citados, que são resumidos pela TABELA 2, a principal forma de remoção usado é a lixiviação utilizando ácidos inorgânicos e, a partir dele, melhorias são feitas em relação às condições de processo, como temperatura, relação sólido líquido (S/L) e concentração de ácido.

Para possibilitar remoção acima de 80 % de ETR, as condições aplicadas e a purificação dos elementos tornam o processo mais caro do que a remediação eletrocinética, como apresentado em Maidel (2016). Além disso, alguns destes trabalhos empregaram tratamentos complementares com potencial de alterar a estrutura ativa do material, como calcinação e tratamentos alcalinos; isso suprime sua capacidade adsortiva e catalítica e, conseqüentemente, a possibilidade de reutilização em outros processos.



TABELA 2 - RESUMO DOS ESTUDOS DE RECICLAGEM DE TR

| Processo  | Material               | Metais              | Remoção      | Referência                   |
|---|------------------------|---------------------|--------------|------------------------------|
| Biolixiviação   | ECAT                   | ETR leves e pesados | 49%          | Reed <i>et al.</i> (2016)    |
| Lixiviação HCl  | ECAT                   | La, Ce              | 86%          | Ye <i>et al.</i> (2017)      |
| Lixiviação HCl  | Escória de catalisador | La, Ce              | 80%          | Wang <i>et al.</i> (2017)    |
| Calcinação + Lixiviação HCl   | ECAT                   | La, Ce              | 99 %         | Zhao <i>et al.</i> (2017)    |
| Tratamento alcalino + lixiviação HNO <sub>3</sub>   | ECAT                   | La                  | 86 %         | LePhuc <i>et al.</i> (2018)  |
| Lixiviação H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Produção de nova Zeólita  | ECAT                   | La, Ce              | ND           | Ferella <i>et al.</i> (2019) |
| Lixiviação HCl assistida por micro-ondas  | ECAT                   | La<br>Al            | 100%<br>34 % | Sadegui <i>et al.</i> (2020) |
| Lixiviação HNO <sub>3</sub> , HCl ou CH <sub>3</sub> COOH   | ECAT                   | La, Ce              | ND           | Vierheilig (2012)            |
| Calcinação + Lixiviação HCl   | ECAT                   | La, Ce              | >85%         | Basf. Gao e Owens (2012)     |
| Lixiviação HNO <sub>3</sub> , HCl, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , ácido sulfônico ou fosfônico | Zeólitas               | La                  | ND           | Ferro-Duo. Kehrmann (2012)   |
| Lixiviação H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HCl ou HNO <sub>3</sub>   | ECAT                   | La, Ce              | >80%         | Vegliò <i>et al.</i> (2014)  |

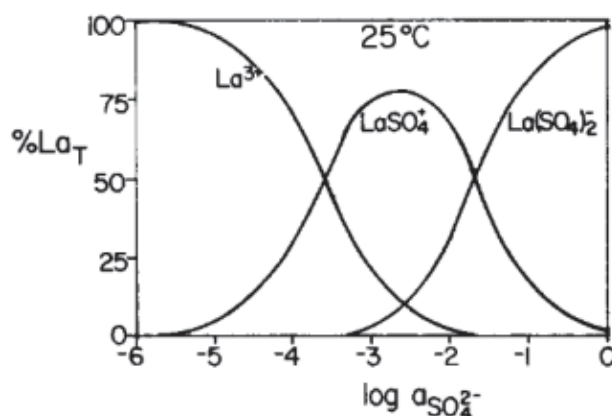
ND: não disponível

FONTE: A autora (2020)

### 3.4.4 Equilíbrio químico do lantânio na presença de sulfato

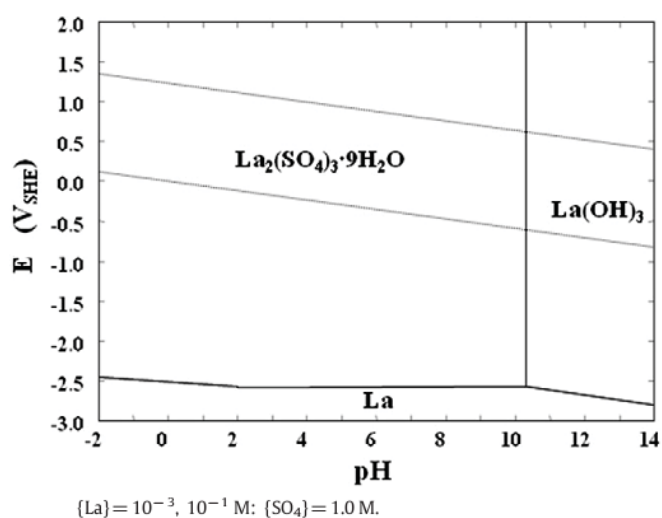
Muitos dos processos de mineração de ETR – assim como o neste trabalho – utilizam soluções de ácido sulfúrico para promover a remoção de lantânio do material sólido, devido à sua capacidade lixiviante e complexante com esses metais. Enquanto outros ácidos, mesmo fortes como HCl e  $\text{HNO}_3$ , apesar de apresentarem-se como bons lixiviantes, formam complexos com ETR relativamente fracos a temperatura ambiente. Logo é primordial analisar o equilíbrio químico entre estes metais e o sulfato. Na revisão de Wood (1990) foi estudada a distribuição dos principais complexos do sistema aquoso com  $\text{La}^{3+}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ , para concentrações típicas encontradas em lençóis freáticos, verificando-se a ocorrência de dois complexos iônicos de carga oposta. A FIGURA 6 apresenta a fração da espécie de lantânio em relação ao lantânio total, em função do logaritmo da atividade do íon sulfato.

FIGURA 6 – DISTRIBUIÇÃO DO LA TOTAL ENTRE SEUS COMPLEXOS DE SULFATO



FONTE: Wood (1990, p.166)

Kim e Osseo-Assare (2012) traçaram diagramas de potencial-pH (Eh-pH) com o auxílio do software HSC5.0 (Outotec®), para diversos ETR em ambientes aquosos na presença de sulfatos ou fosfatos. Nas condições de interesse do presente trabalho – concentração de lantânio total na ordem  $10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1 \text{ mol.l}^{-1}$  – os resultados apontaram a presença de triplo sulfato de lantânio nonahidratado  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  na faixa de 0 até 10 pH, como mostrado na FIGURA 7, com ocorrência de hidróxido na região acima de 10 pH.

FIGURA 7 - DIAGRAMA Eh-pH PARA O SISTEMA  $\text{La}^{+3} + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_4^{-2}$ 

FONTE: Kim e Osseo-Assare (2012, p. 72)

A solubilidade do  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$  a 20 °C é de 2,33 g a cada 100 g de água pura (aproximadamente  $0,04 \text{ mol.l}^{-1}$ ) e diminui com o aumento de temperatura (DEAN, 1998, p. 5.14). Portanto, a concentrações mais baixas, este sal apresenta-se dissociado. Pode-se calcular o equilíbrio químico do sistema água, lantânio e ácido sulfúrico pelas constantes de equilíbrio (CHEN *et al.*; 2018; KOLTHOFF; ELVING, 1959; SPAHIU; BRUNO, 1995):



As referências apresentadas mostram a possibilidade de ocorrência de complexos de lantânio e sulfato, principalmente em soluções de baixo pH e a formação de hidróxidos em pH acima de 10, enquanto a forma  $\text{La}^{3+}$  aparece apenas quando a atividade de sulfato está abaixo de  $10^{-2}$ . Em processos reais, porém, outras espécies podem ser competidoras na formação de complexos. Portanto, estes dados não são determinantes do comportamento do sistema, mas úteis como referência de análise.

### 3.5 A REMEDIAÇÃO ELETROKINÉTICA

A remediação eletrocinética – REC - é uma tecnologia eletroquímica tradicionalmente empregada para descontaminação metálica de solos e sedimentos permeáveis. Processos eletroquímicos são assim caracterizados por utilizarem campo elétrico para promover movimentação de espécies carregadas em uma fase condutora contínua, com transferência ou não de elétrons na superfície de eletrodos, por reações de oxirredução. Constituem-se assim de tecnologia limpa e segura, pois seu principal reagente, o elétron, não causa degradação ambiental ou à saúde e sua operação pode ser otimizada quanto ao uso de energia e aditivos. Assim, os aspectos cinéticos e de transferência de massa precisam ser bem compreendidos para um bom desempenho (FREIRE; FERREIRA, 2009; RAJESHWAR; IBANEZ, 1997; SCOTT, 2018).

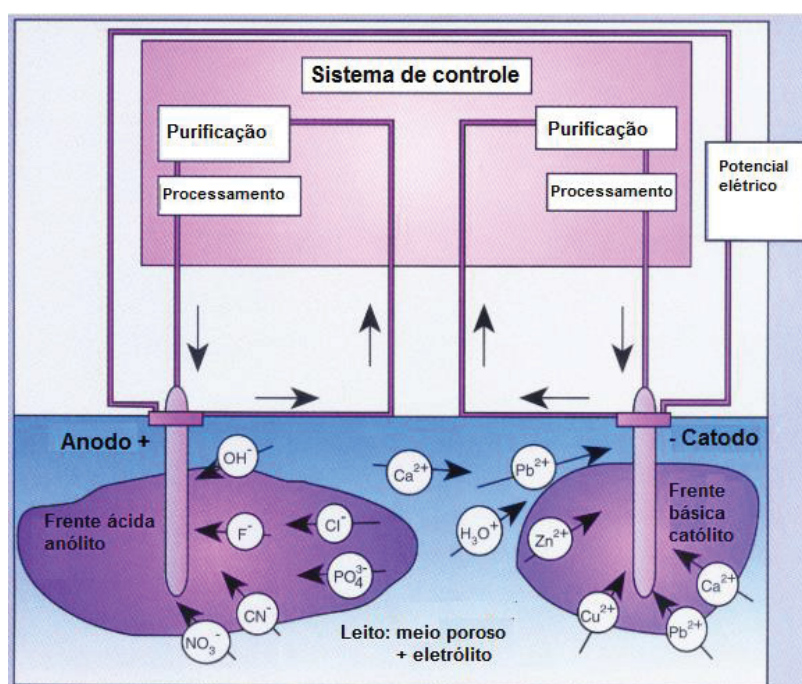
Sistemas eletroquímicos podem ser usadas para síntese de compostos, geração de energia, análise e detecção de componentes, remoção e produção de metais, reciclagem, tratamento de efluentes, proteção à corrosão, deposição de revestimentos de superfície, entre outras aplicações. Geralmente operam a baixas condições de temperatura e pressão, podem ser controlados e automatizados, requerendo operações e equipamentos simples. Além disso, técnicas de intensificação de processo podem ser usadas para melhorar a performance da célula eletroquímica (FREIRE; FERREIRA, 2009; GOODRIDGE; SCOTT, 1995; RAJESHWAR; IBANEZ, 1997; SCOTT, 2018).

Pode-se operar uma célula eletroquímica nas formas galvanostática ou potencioestática. O modo galvanostático ocorre quando controla-se a corrente elétrica transferida nos eletrodos, neste caso, baixos valores de concentração de reagente disponíveis causa redução da eficiência de corrente, devido ao desvio de parcela desta em reações paralelas. Já no modo potencioestático opera-se com controle de potencial elétrico entre os eletrodos, se houver disponibilidade de reagentes na superfície dos eletrodos, a corrente elétrica pode se desenvolver em função do material do eletrodo e das condições do meio (FREIRE; FERREIRA, 2009, cap. 2).

A remediação eletrocinética consiste na aplicação de gradiente de potencial elétrico de alta intensidade entre eletrodos, estes devidamente posicionados no material impregnado em solução eletrolítica. O campo elétrico formado promove mobilização de espécies eletricamente carregadas e água através do leito, como esquematizado na FIGURA 8. Neste tratamento, são induzidos fenômenos

eletrocinéticos que melhoram o tratamento de materiais finos e de baixa permeabilidade hidráulica. O transporte das espécies até regiões próximas aos eletrodos possibilita a sua remoção pela coleta periódica da solução eletrolítica ou retirada física do material sólido, em casos de deposição ou precipitação (ACAR *et al.*, 1995; ACAR; ALSHAWABKEH, 1993; CAMESELLE, 2014; REDDY; CAMESELLE, 2009).

FIGURA 8 – DIAGRAMA DE UM SISTEMA DE ELETRORREMEDIAÇÃO



FONTE: Adaptado de Acar e Alshawabkeh (1993).

No projeto de eletrorremediação, o principal objetivo costuma ser maximizar o transporte de massa das espécies até câmaras separadas do material poroso por uma membrana ou filtro. Sendo assim, as reações de conversão neste tipo de reator não envolvem necessariamente transferência de elétrons – também chamadas reações faradaicas - na superfície dos eletrodos. Em grande parte dos casos, o interesse está nas reações de adsorção e dessorção na superfície do material tratado, estimuladas pela alteração do pH e pelo transporte de massa (FREIRE; FERREIRA, 2009; GOODRIDGE; SCOTT, 1995; RAJESHWAR; IBANEZ, 1997).

A técnica em discussão foi adaptada neste estudo em leito composto por catalisador FCC desativado impregnado com solução de eletrólito de ácido sulfúrico, com o objetivo de intensificar o transporte de espécies de lantânio carregadas através de um leito poroso até câmaras adjacentes aos eletrodos, de forma a possibilitar sua

remoção. Assim, nos demais tópicos serão apresentados os principais fenômenos presentes neste processo: eletromigração, eletro-osmose, eletroforese, reações químicas e fluxos envolvidos.

### 3.5.1 Transporte de massa

Considerando-se um elemento infinitesimal de solução conectando dois pontos, onde para certa espécie eletricamente carregada “i” haja um potencial eletroquímico associado ( $\bar{\mu}_i$ ) (BARD; FAULKNER, 2001):

$$\bar{\mu}_i = \mu_i^0 + RT \ln(a_i) + z_i FE \quad (1)$$

Onde  $\mu_i^0$  é o potencial químico padrão de i. Se entre os pontos formar-se uma diferença na atividade ( $a_i$ ) ou no potencial elétrico ( $E$ ) da espécie, haverá gradiente de potencial eletroquímico de i. Para reestabelecer a condição de equilíbrio termodinâmico do sistema, ocorrerá fluxo de massa da espécie ( $J_i$ ) proporcional a este gradiente (BARD; FAULKNER, 2001):

$$J_i \propto \nabla \bar{\mu}_i \quad (2)$$

Uma diferença na concentração de i ( $c_i$ ) entre dois pontos numa mesma fase gera gradiente na atividade química ( $a_i$ ) e o fenômeno denominado difusão. Uma diferença no potencial elétrico ( $E$ ) entre esses pontos pode causar os fenômenos de eletromigração, eletro-osmose e eletroforese. Além disso, caso haja diferença de pressão haverá fluxo hidráulico, independentemente do potencial eletroquímico das espécies. O transporte de massa em meios permeáveis durante o tratamento eletrocinético consiste da combinação dos fluxos produzidos pelos fenômenos citados (BARD; FAULKNER, 2001; RAJESHWAR; IBANEZ, 1997). Sendo os principais fluxos relacionados aos coeficientes e gradientes da seguinte forma:

Fluxo difusivo:

$$J_i^d = D_i^* \nabla(-c_i) \quad (3)$$

Fluxo eletromigracional:

$$J_i^m = U_i^* c_i \nabla(-E) \quad (4)$$

Fluxo eletro-osmótico

$$J_i^e = k_e c_i \nabla(-E) \quad (5)$$

Fluxo hidráulico:

$$J_i^h = k_h c_i \nabla h \quad (6)$$

O balanço de massa no volume de controle infinitesimal, leva à segunda lei de Fick. O termo de acúmulo é a variação da concentração de  $i$  com o tempo neste volume (ACAR; ALSHAWABKEH; GALE, 1993):

$$\frac{dc_i}{dt} = -\nabla J_i + r_i \quad (7)$$

O termo  $r_i$  representa a geração ou consumo de  $i$  por reações químicas. Considerados os possíveis tipos de fluxo apresentados, obtém-se a equação de Nernst-Planck, que na forma unidirecional torna-se (ACAR; ALSHAWABKEH; GALE, 1993):

$$\frac{dc_i}{dt} = D_i^* \frac{d^2c_i}{dx^2} + \left[ (U_i^* + k_e) \frac{dE}{dx} + k_h \frac{dh}{dx} \right] \frac{dc_i}{dx} + r_i \quad (8)$$

Uma solução rigorosa desta equação é complexa, principalmente quando há mais de um fenômeno agindo, assim, sistemas eletroquímicos costumam ser projetados negligenciando-se uma ou mais contribuições, por exemplo, a eletromigração podem ser desconsiderados quando utilizado eletrólitos inertes a concentrações muito superiores às espécies eletroativas. O transporte hidráulico, por sua vez, pode ser ignorado em meios estagnados ou, em certos casos, de fluxo laminar (BARD; FAULKNER, 2001, cap. 1).

#### 3.5.1.1 Difusão

O fluxo difusivo de uma espécie  $i$  em uma fase contínua pode ser representado pela lei de Fick, [Equação \(3\)](#). A difusão iônica a diluição infinita ( $D_i$ ) de íons simples em água a 25 °C podem ser estimadas por equações ou encontradas na literatura, como na TABELA 3, como função do raio iônico, do grau de solvatação e da geometria da espécie (ACAR; ALSHAWABKEH, 1993; LEVAN; CARTA; YON, 1997).

TABELA 3 - COEFICIENTES DE DIFUSÃO DE ÍONS A DILUIÇÃO INFINITA EM ÁGUA A 25°C

| Íon              | z <sub>i</sub> | <sup>1</sup> D <sub>i</sub> x 10 <sup>5</sup> (cm <sup>2</sup> /s) | Íon                           | z <sub>i</sub> | <sup>2</sup> D <sub>i</sub> x 10 <sup>5</sup> (cm <sup>2</sup> /s) |
|------------------|----------------|--|-------------------------------|----------------|--|
| H <sup>+</sup>   | 1              | 9,312  | Ni <sup>2+</sup>              | 2              | 0,661  |
| Na <sup>+</sup>  | 1              | 1,334  | PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> | -3             | 0,824  |
| K <sup>+</sup>   | 1              | 1,957  | HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | -1             | 1,385  |
| Li <sup>+</sup>  | 1              | 1,030  | Al <sup>3+</sup>              | 3              | 0,541  |
| Ca <sup>2+</sup> | 2              | 0,7920   | Ce <sup>3+</sup>              | 3              | 0,620  |
| OH <sup>-</sup>  | -1             | 5,260  | HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | -1             | 1,545  |
| La <sup>3+</sup> | 3              | 0,617  | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | -2             | 1,065  |
| Fe <sup>2+</sup> | 2              | 0,720  |                               |                |  |
| Fe <sup>3+</sup> | 3              | 0,610  |                               |                |  |

FONTE: <sup>1</sup>Newman; Thomas-Alyea, (2004, p. 284) e <sup>2</sup>Monroe (2014, p. 1126)

No caso de meio poroso deve-se levar em consideração o espaço disponível e a geometria do meio para o cálculo do valor do coeficiente de difusão efetiva ( $D_i^*$ ). Estas propriedades são expressas pela porosidade ( $\varepsilon$ ) e pela tortuosidade ( $\tau$ ), na expressão (ACAR; ALSHAWABKEH; GALE, 1993):

$$D_i^* = \frac{D_i \varepsilon}{\tau} \quad (9)$$

A porosidade é o espaço livre entre as partículas sólidas disponível para o fluido escoar livremente. Já a tortuosidade é definida como a distância média percorrida por uma espécie no fluido para deslocar-se entre dois pontos, dividida pela distância em linha reta entre estes mesmos pontos, seu valor costuma estar entre 1 a 100 e é predito por equações empíricas, geralmente em função da porosidade e da natureza do sólido (ACAR; ALSHAWABKEH, 1993). Pela fórmula de Beeckman (1990, apud. GHANBARIAN et al., 2013), por exemplo, a tortuosidade de um catalisador com poros interconectados pode ser calculada por:

$$\tau = \frac{\varepsilon}{1-(1-\varepsilon)^{1/3}} \quad (10)$$

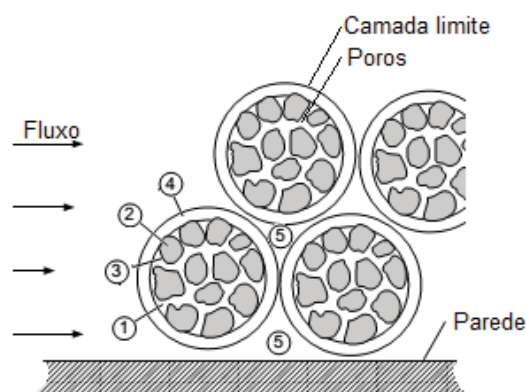
A difusão em meios particulados, da superfície ao fluido, costuma ser composta pelos fenômenos apresentados na FIGURA 9 e a seguir descritos (LEVAN; CARTA; YON, 1997):

- 1- Difusão nos poros: em poros de tamanho suficiente para que as espécies adsorvidas no sólido direcionam-se para o fluido em seu interior e ali se movimentam.
- 2- Difusão sólida na fase adsorvida: ocorre em poros tão pequenos que a espécie adsorvida não consegue transferir-se à solução. Mas movimentam-se de um sítio a outro na superfície do material.



- 3- Reações de superfície e contornos de fase: podem ocorrer na superfície de todo o material, a cinética destas reações costuma ser a etapa controladora quando a ligação entre a espécie e o sólido é de natureza química.
- 4- Transporte de massa externo: ocorre entre as superfícies externas das partículas e o fluido circundante, ou solução livre, sendo afetado pelas condições hidrodinâmicas do meio. A velocidade em que esta difusão ocorre costuma depender da cinética das etapas 1, 2 e 3.
- 5- Mistura ou dispersão: ocorre na solução livre, sob ação de gradientes de concentração e pressão causados por distribuição heterogênea de velocidades ou existência de zonas mortas.

FIGURA 9 – PARTÍCULAS POROSAS EM LEITO COMPACTADO INDICANDO ONDE OCORREM OS FENÔMENOS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA.



FONTE: Adaptado de Levan, Carta e Yon (1997)

A difusão do tipo 1 pode ser tratada pela Equação (9), utilizando-se da tortuosidade geométrica das partículas. Mas quando o diâmetro dos poros tem ordem de grandeza próxima ao soluto que difunde, outros fenômenos costumam interferir na transferência de massa, como ação de forças cisalhantes, de atração e de repulsão e redução do caminho livre molecular. Tal que a relação entre diâmetro do soluto e diâmetro do poro acima de 0,1 é suficiente para reduzir o coeficiente de difusão a aproximadamente metade do seu valor em solução livre (CUSSLER, 2009; GHANBARIAN, et al., 2013).

A lei de Fick pode ser usada para descrever os fenômenos 1, 2 e 4, porém em casos de poros estreitos e solução de alta concentração iônica isso exige rigoroso tratamento termodinâmico. Em abordagens práticas de engenharia, a difusão costuma ser representada por um coeficiente de transferência de massa  $k_L$  que, consideradas

suas simplificações e limitações, é determinado por (BIRD; STEWART; LIGHTFOOT, 2002, Cap. 18; CUSSLER, 2009; LEVAN; CARTA; YON, 1997):

$$J_i^d = -k_L(\Delta c_i) \quad (11)$$

$\Delta c_i$  é a diferença de concentrações do seio das fases em que a transferência de massa ocorre, atuando como força motriz do fluxo de massa de  $i$ . Essa análise deve ser feita assumindo que as mudanças de concentração estão limitadas à interface. O coeficiente  $k_L$  pode ser estimado pelo número de Sherwood ( $Sh$ ), e esse calculado por correlações empíricas disponíveis na literatura em função da natureza do sistema (BIRD; STEWART; LIGHTFOOT, 2002, Cap. 18; CUSSLER, 2009; LEVAN; CARTA; YON, 1997). Para leito particulado tem-se, entre outras, a correlação de Ranz e Marshall (apud. KNUDSEN *et al.*, 1997):

$$Sh = 2,0 + 0,6Re^{1/3}Sc^{1/2} \quad (12)$$

Os números adimensionais de Sherwood ( $Sh$ ), Reynolds ( $Re$ ) e Schmidt ( $Sc$ ) são definidos como (LEVAN; CARTA; YON, 1997):

$$Sh = \frac{k_L d_c}{D_i^*} \quad (13)$$

$$Re = \frac{\rho^{sol} u d_c}{\mu^{sol}} \quad (14)$$

$$Sc = \frac{\mu^{sol}}{\rho^{sol} D_i^*} \quad (15)$$

Onde  $d_c$  é o diâmetro das partículas,  $\rho^{sol}$  é a densidade mássica da solução,  $\mu^{sol}$  é a viscosidade da solução e  $u$  é a velocidade do fluido.

### 3.5.1.2 Eletromigração

A eletromigração, ou simplesmente migração, é definida como o transporte de íons em solução eletrolítica promovido por campo elétrico. Cátions movem-se em direção ao catodo (eletrodo negativo) e ânions em direção ao anodo (eletrodo positivo), a dimensão deste fenômeno é função do tamanho e carga do íon, da condutividade e porosidade do meio, do pH, da amplitude do campo elétrico, da concentração dos íons e das espécies competidoras (CAMESELLE, 2014).

O coeficiente de migração efetivo ( $U_i^*$ ) pode ser estimado pela relação de Nernst-Townsend-Einsten:

$$U_i^* = \frac{U_i \varepsilon}{\tau} = \frac{D_i^* z_i F}{RT} \quad (16)$$

Substituindo-se as constantes de Faraday (F) e dos gases (R) e a temperatura de 290 K na Equação (16), o coeficiente de migração e o coeficiente de difusão das espécies iônicas apresentam razão próxima a  $40z_i$ , desta forma, entende-se que a migração torna-se a principal contribuinte entre estas duas formas de transporte, possibilitando em muitos casos desprezar a difusão para facilitar a modelagem do processo (ACAR; ALSHAWABKEH, 1993; REDDY; CAMESELLE, 2009).

Alguns efeitos podem causar resistência a este fenômeno, tornando-se fontes de erro do modelo da Equação (16). O primeiro é causado pela assimetria da atmosfera iônica devido ao movimento de espécies carregadas: um cátion em movimento, por exemplo, será submetido a ação de forças eletrostáticas geradas pelo aumento na densidade de ânions atrás dele, que migram em direção oposta, assim como pela densidade de cátions à sua frente. O segundo efeito é chamado eletroforético, gerado pela força viscosa causada pela atmosfera iônica de solvatação ao redor do íon, que é atraída em direção oposta a ele, desta forma, quanto maior a solvatação iônica do íon maior será o efeito limitante na mobilidade. Por exemplo, o íon  $\text{Li}^+$  tem menor mobilidade que o íon  $\text{K}^+$ , apesar de possuir menor raio iônico, pois tende a atrair uma camada de solvatação mais espessa (RAJESHWAR; IBANEZ, 1997; REDDY; CAMESELLE, 2009).

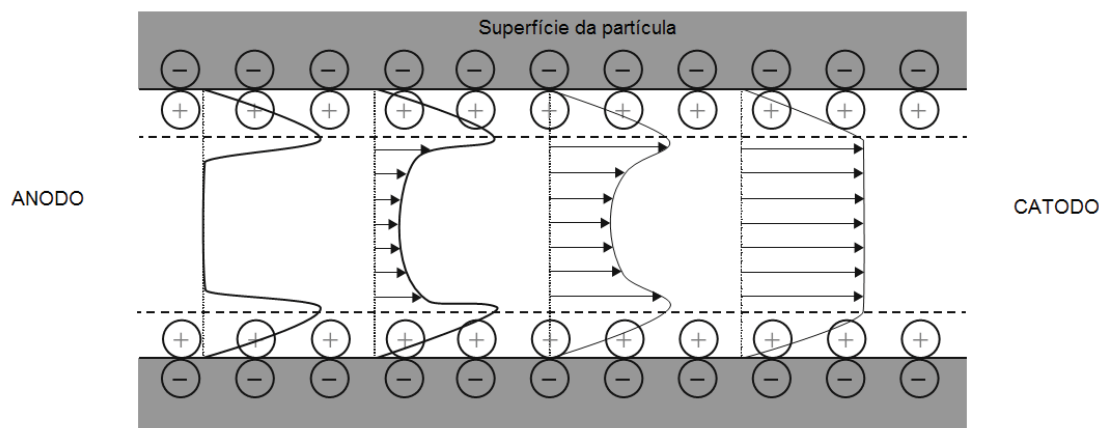
### 3.5.1.3 Eletro-osmose

Quando um campo elétrico age sobre um meio poroso cuja superfície é eletricamente carregada, pode promover um fluxo na solução dentro dos poros, denominado eletro-osmose. Tal fenômeno depende das características elétricas do sólido e das propriedades da solução e torna possível o transporte de qualquer espécie dissolvida para fora da matriz porosa (CAMESELLE, 2014).

A maior parte das argilas minerais possui carga líquida negativa na superfície, A interação das espécies no fluido do poro com a carga de superfície negativa resulta na atração e aglomeração de cátions na região próxima à superfície, denominada dupla camada difusa. Quando um campo elétrico é estabelecido ao longo do capilar, o excesso de cátions próximos à superfície move-se em direção ao catodo. O movimento destas espécies, das espécies de água e outras associadas transmite tensão de cisalhamento de magnitude suficiente para gerar fluxo de fluido no interior

do poro. O fenômeno, denominado eletro-osmose, está esquematizado pela FIGURA 10 (CAMESELLE, 2014).

FIGURA 10 – DESENVOLVIMENTO DO FLUXO ELETRO-OSMÓTICO DENTRO DO PORO



FONTE: Adaptado de Cameselle (2014, p. 728)

Em geral, quanto maior a dupla camada difusa, maior a extensão do campo de tensões ao centro do capilar, mais uniforme será este campo e maior o fluxo eletro-osmótico. A espessura da dupla camada difusa, por sua vez, depende da densidade de cargas na superfície, da concentração de íons no fluido do poro, da valência dos cátions e das propriedades dielétricas do fluido. Quando a concentração iônica aumenta, a extensão da camada e do campo de tensões são reduzidas e o fluxo eletro-osmótico no poro será confinado mais próximo à periferia do capilar e reduzido substancialmente até se tornar imensurável por técnicas convencionais. Também pode-se notar que quando a concentração de eletrólito é alta e o pH do fluido é baixo, é possível reverter a polaridade da carga da superfície e iniciar um fluxo eletro-osmótico em direção ao anodo. Em geral, a velocidade eletro-osmótica será máxima - aproximadamente  $10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$  - sob diferença de potencial de  $100 \text{ V.m}^{-1}$  em argilas de baixa atividade plástica e alto teor de água (ACAR; ALSHAWABKEH; GALE, 1993; ACAR *et al.*, 1995; CAMESELLE, 2014).

Para meios com alta concentração de espécies iônicas inorgânicas, a eletromigração é o fenômeno de transporte dominante. Normalmente, esta será no mínimo 10 vezes maior do que a eletro-osmose, podendo alcançar valores de da ordem de 300 vezes nos estágios finais do processo (ACAR; ALSHAWABKEH; GALE, 1993; REDDY; CAMESELLE, 2009).

Para uma classe importante de meios porosos saturados - solos de baixa condutividade hidráulica impregnados com solução de baixa concentração iônica - o fluxo eletro-osmótico é relativamente insensível ao tamanho do poro. Ou seja, diferentemente do fluxo conduzido por diferenças de pressão, onde haverá inevitavelmente formação de caminhos preferenciais através dos poros maiores, a eletro-osmose permite distribuição uniforme e direção controlada do fluxo (SHAPIRO; PROBSTEIN, 1993).

#### 3.5.1.4 Eletroforese

A eletroforese é o transporte de partículas sólidas ou coloidais eletricamente carregadas sob a ação de campo elétrico. Em meios porosos, este fenômeno torna-se relevante apenas quando há introdução de um surfactante para formação de micelas com as espécies de interesse ou quando o material tratado tem características físicas similares às lamelas, possibilitando o movimento de partículas já existentes no meio (ACAR; ALSHAWABKEH, 1993; CAMESELLE, 2014).

#### 3.5.1.5 Fluxo hidráulico

O fluxo do eletrólito gerado por uma diferença de pressão entre dois pontos de um meio poroso - [Equação \(6\)](#), p. 44 – pode ser representado pela permeabilidade hidráulica ( $k_h$ ), coeficiente que quantifica a facilidade que o fluido tem em escoar através do meio e aumenta significativamente com a porosidade. Materiais como areia, tem coeficiente de permeabilidade para água acima de  $10^{-3} \text{ cm.s}^{-1}$ , enquanto em argilas esses valores variam de  $10^{-6}$  a  $10^{-9} \text{ cm.s}^{-1}$ . Desta forma, quanto menor a permeabilidade maior deverá ser a diferença de pressão, ou o gradiente hidráulico ( $\nabla h$ ), para que o fluido transpasse o material, e maior a possibilidade de formação de caminhos preferenciais. Em processos de lixiviação, isso acarretará na remoção dos contaminantes de forma desigual no volume de material tratado (ACAR; ALSHAWABKEH; GALE, 1993; REDDY; CAMESELLE; 2009).

Este tipo de escoamento pode ser retratado pela lei de Darcy, onde  $k_h$  é função das propriedades físicas do meio poroso (porosidade e tortuosidade) e também da viscosidade do fluido que nele escoa (ACAR; ALSHAWABKEH; GALE, 1993):

$$q_h = k_h A_{st} \frac{\Delta h}{L} \quad (17)$$

Onde  $A_{st}$  é a área da seção transversal ao escoamento,  $\Delta h$  é a diferença de altura hidráulica entre entrada e saída, e  $L$  é o comprimento do leito. Para o cálculo da perda de carga ( $\Delta p$ ), pode-se usar a relação de Darcy:

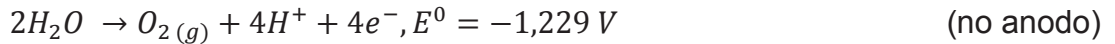
$$\frac{\Delta p}{L} = \frac{q_h g \rho^{sol}}{A_{st} k_h} \quad (18)$$

Onde  $g$  é a aceleração gravitacional e  $\rho_{sol}$  é a densidade mássica da solução.

### 3.5.2 Reações químicas

#### 3.5.2.1 Reações nos eletrodos

Além dos fenômenos de transporte, a aplicação de campo elétrico pode induzir reações na superfície dos eletrodos, envolvendo transferência de carga (elétrons –  $e^-$ ). Na REC destacam-se as reações de eletrólise da água, que geram prótons  $H^+$  no anodo, e hidroxilas  $OH^-$  no catodo (ACAR; ALSHAWABKEH, 1993; ACAR *et al.*, 1995; CAMESELLE, 2014):



$E^0$  é o potencial padrão da reação medido em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio – NHE - e o subscrito (g) destaca os produtos gasosos, ou seja, formam-se bolhas de gás em ambas as reações. Os prótons e hidroxilas gerados são então transportadas pelo campo elétrico em direção aos eletrodos opostos, formando frentes ácidas e alcalinas, respectivamente, movendo-se em direções opostas (ACAR; ALSHAWABKEH, 1993; ACAR *et al.*, 1995; CAMESELLE, 2014).

Os metais removidos do sólido e transportados às vizinhanças dos eletrodos tornam-se também propensos à reações de oxirredução em superfície, caso ali seja atingido potencial elétrico suficiente para a reação se desenvolver, desviando-se do equilíbrio. Esse potencial adicional é chamado de sobrepotencial de reação e depende da natureza da espécie, do material do eletrodo e das condições do meio. Dentre os possíveis elementos em solução na SREC de catalisadores FCC desativados, descritos por Maidel (2016), pode-se identificar preferência à redução dos íons pelo potencial padrão, em ordem decrescente na TABELA 4.

TABELA 4 - POTENCIAL PADRÃO DE REDUÇÃO DOS ELEMENTOS REMOVIDOS NA SREC

|  |                  |
|--|------------------|
| $VO_2^+ + 2H^+ + e^- \leftrightarrow VO^{+2} + H_2O$ | $E^0 = +1,001 V$ |
| $Fe^{+3} + e^- \leftrightarrow Fe^{+2}$              | $E^0 = +0,771 V$ |
| $VO^{+2} + 2H^+ + e^- \leftrightarrow V^{+3} + H_2O$ | $E^0 = +0,337 V$ |
| $Ni^{+2} + 2e^- \leftrightarrow Ni$                  | $E^0 = -0,236 V$ |
| $Fe^{+2} + 2e^- \leftrightarrow Fe$                  | $E^0 = -0,440 V$ |
| $Al^{+3} + 3e^- \leftrightarrow Al$                  | $E^0 = -1,677 V$ |
| $La^{+3} + 3e^- \leftrightarrow La$                  | $E^0 = -2,379 V$ |
| $Na^+ + e^- \leftrightarrow Na$                      | $E^0 = -2,714 V$ |

---

FONTE: Harris (2006).

### 3.5.2.2 Reações no leito

A mobilidade do  $H^+$  é cerca de duas vezes a mobilidade do  $OH^-$ , fazendo com que a frente ácida desloque-se mais rapidamente através leito em direção ao catodo. Essa movimentação auxilia o tratamento eletrocinético, pois a acidez promove dessorção de espécies presentes no meio poroso, geralmente por fenômenos de troca iônica. Enquanto a hidroxila pode causar precipitação de hidróxidos metálicos próximos ao catodo, caso as condições de pH e concentração do metal sejam ali alcançadas. Zonas de mudança brusca de pH dentro do reator são locais onde costumam ocorrer esses fenômenos. Para dissolver os metais e possibilitar seu transporte aos eletrodos, evitando ainda sua precipitação na forma de hidróxidos, uma prática comum a operações de REC é a adição de ácido à câmara anódica (ACAR *et al.*, 1995; CAMESELLE, 2014; GOODRIDGE; SCOTT, 1995).

Os tipos de reações mais comuns no leito de REC são (REDDY; CAMESELLE, 2009):

- a) sorção: principal forma de transferência de espécies entre o sólido e o fluido. Inclui as etapas de adsorção, troca iônica e dessorção. É induzida pelo gradiente de potencial químico da espécie entre as duas fases. Na REC geralmente ocorre pela disponibilidade de  $H^+$  no eletrólito, que troca de posição com cátions metálicos do sólido;
- b) precipitação: Na REC, elementos metálicos direcionam-se ao cátodo, encontrando por vezes regiões de pH suficiente para que ocorra a

precipitação, o que pode causar obstrução de poros, queda na condutividade elétrica e redução de eficiência do processo;

- c) oxidação e redução: elementos metálicos podem mudar seu estado de valência na presença de outros elementos, dependendo da diferença entre os potenciais de redução.

Em sólidos porosos cuja área interna tem maior ou mesma magnitude que a área da superfície externa, considera-se que reações de superfície aconteçam após a difusão dos reagentes nos poros até os sítios ativos. Logo, a taxa de reação tem três possíveis etapas: (i) a difusão no filme de fluido ao redor da partícula (ii) a reação química na superfície e (iii) a difusão nos poros. Em geral a partícula porosa constitui uma resistência à transferência de massa, que tende a aumentar com o passar do tempo (LEVENSPIEL, 2013; CREMASCO, 2002).

Lee *et al.* (1990) estudaram a cinética da troca iônica do sódio pelo lantânio em *pellets* de faujasita usando modelo matemático e comparando-o a dados experimentais, os resultados indicaram que a difusão no sólido é mais lenta que a reação e que a difusão no seio da solução é, portanto, a etapa controladora. Comparando tamanhos de partículas, entre 160 e 340  $\mu\text{m}$ , não houve alteração significativa no coeficiente de difusão nos poros, o que os autores consideraram indicativo de que a difusão nos macroporos não é a etapa controladora.

### 3.5.3 Aspectos energéticos

Uma das principais fontes de consumo energético na eletrorremediação é a corrente elétrica gerada nos eletrodos por reações faradaicas. Estas são formadas em função do sobrepotencial aplicado e das condições de concentração de espécies próximas à sua superfície (GOODRIDGE; SCOTT, 1995).

Assim sendo, a diferença de potencial elétrico aplicado à célula eletroquímica ( $\Delta E$ ) é de essencial importância, pois pode induzir a geração de corrente elétrica ( $I$ ) consumida por reações paralelas, desejáveis ou não, que, se não controladas, afetam os custos energéticos de maneira diretamente proporcional, de acordo com a equação da potência elétrica ( $w$ ):

$$w = I \cdot \Delta E \quad (19)$$

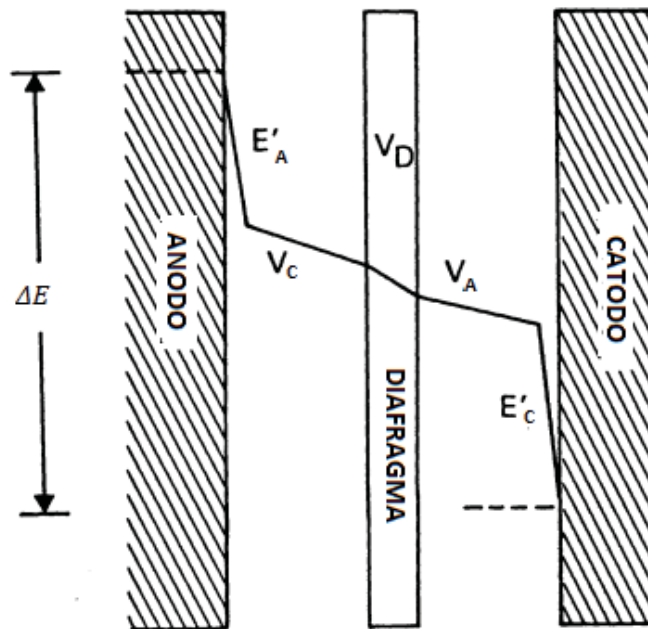


Considerando uma célula na qual as câmaras catódica e anódica são separados por um diafragma, como na FIGURA 11. Convencionando-se  $E'_A > E'_C$ , pode-se escrever:

$$\Delta E = |E'_C| + V_C + V_D + V_A + E'_A \quad (20)$$

Onde  $E'_A$  e  $E'_C$  são os potenciais dos eletrodos, anodo e catodo, respectivamente, iguais às diferenças entre o potencial do metal e da solução adjacente à sua superfície.  $V_A$ ,  $V_D$  e  $V_C$  são as quedas de potencial causadas pelas resistências ôhmicas do ânólito - eletrólito próximo ao anodo - diafragma e cátólito - eletrólito próximo ao catodo – respectivamente (GOODRIDGE; SCOTT, 1995).

FIGURA 11 - DISTRIBUIÇÃO DE VOLTAGEM EM UM REATOR ELETROQUÍMICO



FONTE: Adaptado de Goodridge e Scott (1995)

Considerando o sistema da FIGURA 11, a queda de potencial ôhmico no sistema é igual a  $V_{ohm} = V_A + V_D + V_C$ . A corrente de espécies iônicas carregadas ( $I_{ion}$ ) através do meio resistivo é definida pela lei de Ohm:

$$I_{ion} = \frac{V_{ohm}}{\Omega_{ohm}} \quad (21)$$

A resistência ôhmica ( $\Omega_{ohm}$ ) de um meio é inversamente proporcional à sua condutividade elétrica que, em meio poroso saturado com eletrólito, é proporcional à permeabilidade hidráulica, porosidade e condutividade do eletrólito. Essa última aumenta com a concentração iônica até determinada magnitude, a partir da qual o comportamento inverte-se (GOODRIDGE; SCOTT, 1995).

Caso o potencial do eletrodo seja superior ao sobrepotencial das reações de superfície e haja disponibilidade de reagentes na região, uma corrente faradaica ( $I$ ) será formada, com o desenvolvimento das reações apresentadas em 3.5.2.1. Como produto dessas, pode haver formação de precipitados ou bolhas que impedem a movimentação iônica e causam aumento da resistência ôhmica. Desta forma, além do consumo energético, reduzem a amplitude do campo elétrico usado para mobilizar as espécies e diminuem a eficiência da REC (CAMESELLE, 2014; GOODRIDGE; SCOTT, 1995). As possíveis abordagens para minimização de energia do reator e sua aplicabilidade na remediação eletrocinética são (GOODRIDGE; SCOTT, 1995; REDDY; CAMESELLE, 2009):

- a) seleção do material dos eletrodos: quando houver interesse em reações faradaicas – por exemplo, diminuição de pH por hidrólise da água no anodo e precipitação de elementos por reações de redução no catodo – é interessante usar materiais com baixo sobrepotencial para ativa-las. Porém nos casos em que o campo elétrico é aplicado apenas para promover o transporte de massa, pode ser necessário controlá-las, usando materiais que possuam alto sobrepotencial.
- b) distância entre anodo e catodo mínima. Para a REC, esta pode ser uma variável de otimização. Considerando-se os custos de instalação de maior número de eletrodos perante o menor tempo de tratamento.
- c) maximização da condutividade dos eletrólitos. Pode ser crítico visto que maiores condutividades geralmente apresentam condições mais severas de acidez e concentração iônica, gerando passivos ambientais.
- d) seleção de diafragma que produza o mínimo de queda de voltagem. Na maioria dos casos de REC, o material poroso a ser tratado desempenha a função de separar os eletrólitos, com auxílio de um meio filtrante entre sólido e câmaras eletrolíticas. Neste caso o filtro deve ter a mínima resistência à passagem dos íons ao mesmo tempo em que retém o material sólido.

### 3.6 A REMEDIAÇÃO ELETROKINÉTICA DE CATALISADORES DESATIVADOS

O Grupo de eletroquímica aplicada - GEA-UFPR - tem realizado estudos aplicados com um sistema de remediação eletrocinética – SREC – em catalisadores

FCC desativados. Os trabalhos de Valt *et al.* (2015), Leonel *et al.* (2015), Deniz *et al.* (2018, 2020), Godoi *et al.* (2018) e Maidel, Ponte, M. J. J. S. e Ponte, H. de A. (2019) são algumas das publicações disponíveis até o momento. Em linhas gerais, estes trabalhos mostram que é possível tratar o material por esta tecnologia, removendo boa parte de seus contaminantes, mantendo a estrutura cristalina da zeólita, elevando sua superfície ativa e tornando-o apto a ser reutilizado em outros processos de conversão, como adsorção de gases, por exemplo. Os parágrafos a seguir resumem estes trabalhos.

Em Valt *et al.* (2015) foi proposta a remediação eletrocinética de ECAT para remoção de metais causadores de sua desativação - vanádio e níquel - com o objetivo de recuperar parte da superfície ativa do material e preservar sua estrutura cristalina para uso futuro em processos de adsorção. No tratamento experimental o catalisador foi inserido em reator cilíndrico, acoplado entre câmaras catódica e anódica. Aço inoxidável comercial AISI 304 foi utilizado como anodo e chumbo como catodo. Durante 48 h, foi bombeada solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 mol. $\text{l}^{-1}$  e aplicado potencial elétrico de 11 V. O mesmo procedimento foi realizado sem aplicação de campo elétrico, na forma de lixiviação. A aplicação de campo possibilitou remoção extra (em relação à lixiviação) de cerca de 30 % para o vanádio, 1,5 % para o níquel. Essa remoção de metais causou desbloqueio dos poros do catalisador, recuperando 40 % de sua superfície ativa.

Leonel *et al.* (2015) realizaram um estudo das características estruturais dos catalisadores FCC novo, desativado e tratado por remediação eletrocinética, empregando as técnicas analíticas de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE), Difração de Raio-X (XRD) e Fluorescência de Raio-X (FRX). Após a REC, foi confirmada a manutenção da estrutura cristalina do catalisador assim como aumento de sua superfície ativa e remoção de contaminantes das amostras tratadas com soluções de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e ácido acético, porém foi também identificada possível reorganização dos cátions de compensação, e remoção de espécies de Al e La, devido à força do eletrólito e do campo elétrico aplicado.

Em Deniz *et al.* (2018) investigou-se os efeitos do tratamento eletrocinético com o objetivo de aumentar a remoção de vanádio do ECAT. Para isso, foi utilizada a mesma configuração física do SREC descrito em Valt *et al.* (2015), com a substituição do anodo por placa comercial de óxido de Ti recoberta com óxidos de Ru e Ir, pois

este material possui maior sobrepotencial para as reações de hidrólise de água, entre os testados por Sanches (2010). No planejamento experimental foram usados como fatores a concentração da solução de ácido sulfúrico, em 0,50, 0,75 e 1 mol.L<sup>-1</sup>, e o campo elétrico, em 5, 8 e 11 V, e variável resposta a porcentagem removida de vanádio. A condição experimental que apresentou maior resultado foi 1 mol.L<sup>-1</sup> e 11 V, removendo 25,75 % de vanádio do ECAT.

O trabalho de Godoi *et al.* (2018) estudou a remoção de vanádio utilizando citrato de sódio a 0,5 mol.L<sup>-1</sup> como eletrólito e potencial elétrico de 11 V. Este estudo comparou duas configurações do reator eletrocinético: o primeiro similar ao usado em Deniz *et al.* (2018) e o segundo com duas câmaras catódicas, separadas entre si por membrana de troca catiônica. A finalidade desta modificação foi reduzir o pH da região próxima à câmara catódica, evitando assim formação de precipitados. Essa modificação duplicou a remoção de vanádio, e reduziu o consumo de energia elétrica em 24 %.

Maidel, Ponte, M. J. J. S. e Ponte, H. de A. (2019) realizaram estudo para comparar a recuperação de lantânio pelo processo de lixiviação ácida de ECAT descrito em Innocenzi *et al.* (2015) com o tratamento eletrocinético proposto em Deniz *et al.* (2018). Para isso, foram realizados experimentos seguindo as metodologias descritas pelos dois trabalhos sobre o mesmo tipo de material, resultando em remoção de 84 % de lantânio em ambos os processos. A recuperação foi realizada precipitando o lantânio das soluções efluentes com hidróxido de sódio, para purificar o produto final. O tratamento eletrocinético apresentou redução do consumo de 83 % de ácido sulfúrico, assim como o gasto energético 71 % inferior à precipitação via lixiviação, mostrando que a técnica eletrocinética possui alto potencial como método de tratamento deste tipo de resíduo.

Em Deniz *et al.* (2020) investigou-se o consumo energético e os fenômenos de transporte de massa envolvidos na remoção de vanádio, avaliando a concentração de eletrólito, potencial e corrente elétrica aplicados no SREC para determinar os efeitos de eletro-osmose, difusão, gradiente hidráulico e eletromigração. Concluiu-se que, apesar de o controle potencioestático da operação apresentar maior remoção, o controle galvanostático tem melhor desempenho quanto ao consumo energético e também que o aumento de acidez do eletrólito não caracteriza aumento de remoção do contaminante. Observou-se ainda que a eletromigração foi o fenômeno mais relevante e que, na melhor condição, foi responsável por 87 % da remoção de vanádio.

Conjuntamente, foram desenvolvidos estudos de reutilização do ECAT tratado por SREC, sob o conceito de economia circular. Oliveira *et al.* (2018) usaram esse material para adsorção de enxofre e nitrogênio de amostra de diesel hidrotratado, com teores de 658 ppm de S e 184 ppm de N. O resultado dos testes apresentaram rápida cinética de adsorção no material e remoção de 26 % de S e 36 % de N. Na sequência, em Oliveira *et al.* (2020), a regeneração do ECAT obtido após adsorção foi investigada, utilizando acetona, etanol, benzeno e tolueno. Os melhores resultados foram obtidos no processo com etanol. Estes estudos são exemplo da capacidade de aumento da vida útil do catalisador FCC, por meio de economia circular.

Como apresentado, o objetivo inicial do GEA na aplicação de remediação eletrocinética sobre catalisadores FCC desativados era a remoção de metais que causam danos à estrutura da zeólita e bloqueio dos sítios ativos, principalmente níquel e vanádio; desta forma, a desobstrução dos sítios e recuperação da acidez tornaria o catalisador passível de reutilização. O sistema desenvolvido apresentou bons resultados principalmente na remoção de vanádio, além de aumento de área superficial do material e possibilidade de reutilização em outros processos.

O trabalho de Maidel (2016), por sua vez, mostrou que essa tecnologia pode ser usada na remoção do lantânio presente em ECAT, com vantagens econômicas e ambientais quando comparada ao processo tradicional constatado na literatura (lixiviação ácida). Mas neste estudo utilizou-se das mesmas condições aplicadas para melhor remoção de vanádio, não sendo observado também o comportamento do lantânio sob a aplicação de campo elétrico. Sendo assim, entende-se que há possibilidade de aprimoramento do processo de remediação eletrocinética para reduzir ainda mais os custos, o consumo de eletrólito e a qualidade do produto final. Isso tudo motivou o aprofundamento do estudo da presente tese.

A TABELA 5 apresenta um resumo dos artigos citados.

TABELA 5 - PRINCIPAIS TRABALHOS DE SREC DE ECAT PUBLICADOS PELO GEA

| Trabalho   | Objetivo   | Método   | Condições da SREC   | Principais Resultados   |
|--|--|--|---|---|
| Valt <i>et al.</i> (2015)                          | Recuperação de superfície ativa.                       | SREC e Lixiviação.                                   | C:Pb, A: AISI-304<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 mol.l <sup>-1</sup><br>11 V               | Remoção de 30 % V e 1,5 % Ni e superfície ativa 40 % recuperada.                |
| Leonel <i>et al.</i> (2015)                        | Caracterização estrutural do material tratado na REC.  | Técnicas analíticas (RMN, RPE, FRX e XRD)            | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 mol.L <sup>-1</sup> e ácido acético 1 mol.l <sup>-1</sup>      | Confirmado aumento de superfície ativa e manutenção da estrutura da zeólita.    |
| Deniz <i>et al.</i> (2018)                         | Modelo estatístico de remoção de V.                    | SREC Planejamento fatorial                           | C:Pb, A: Ti/Ru-Ir<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> de 0,5 a 1 mol.l <sup>-1</sup> , 5 a 11 V.  | Remoção de 26 % de V (1 mol l <sup>-1</sup> e 11 V).                            |
| Godoi <i>et al.</i> (2018)                         | Aumentar a Remoção de V.                               | Comparação câmara catódica simples e dupla.          | C:Pb, A: Ti/Ru-Ir<br>Citrato de sódio 0,5 mol.l <sup>-1</sup> , 11 V                            | Dupla câmara: Dobro de V removido e redução do consumo energético               |
| Maidel; Ponte, M. J. J. S.; Ponte, H. de A. (2019) | Recuperação de La.                                     | Precipitação de La de efluentes de SREC e Lixiviação | C:Pb, A: Ti/Ru-Ir<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 mol.l <sup>-1</sup><br>11 V               | Economia de 83% em reagentes e 71 % em energia com o SREC.                      |
| Deniz <i>et al.</i> (2020)                         | Fenômenos de transporte de V.                          | SREC – Controles potencioestático e galvanostático   | C:Pb, A: Ti/Ru-Ir<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> de 0,5 a 1 mol.l <sup>-1</sup> , 2,3 a 11 V | Melhor desempenho: controle galvanostático. Fenômeno dominante: eletromigração. |
| Oliveira <i>et al.</i> (2018)                      | Uso do ECAT pós SREC na remoção de S e N de diesel.    | Estudos de cinética adsorção.                        | NA  | Remoção de 26 % S e 36 % N.   |
| Oliveira <i>et al.</i> (2020)                      | Regeneração do ECAT usado na dessulfurização de diesel | Regeneração do ECAT utilizado.                       | NA  | Maior vida útil por regeneração com etanol.                                     |

C: material do catodo; A: material do anodo; NA: não apresentados.

FONTE: A autora (2020)

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo destina-se a explicar detalhes sobre o material e a metodologia experimental empregados, assim como os métodos estatísticos e analíticos utilizados para realização do estudo.

### 4.1 MATERIAIS

Foram caracterizados dois lotes de catalisador desativado provenientes de unidades FCC de refinarias brasileiras, chamados neste trabalho de ECAT 1 e ECAT 2. O ECAT 2 trata-se do mesmo usado em Maidel (2016) – onde recebeu a denominação de Lote 2 – mas, por limitações de disponibilidade de estoque deste, os experimentos trabalho foram conduzidos com um novo lote, até então não usado pelo GEA, aqui denominado ECAT 1. Desta forma, o ECAT 2 foi utilizado como base de comparação.

As soluções de eletrólito foram produzidas com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentração 98 % P.A. (pró análise) e água destilada. Como anodo, foi utilizada uma placa circular titânio DSA® (De Nora) recoberta por óxido de titânio e uma mistura de óxidos de rutênio e irídio e, como catodo, uma placa circular de chumbo metálico, lixada previamente a cada experimento com lixa de granulometria 400 para a remoção de depósitos minerais e óxidos.

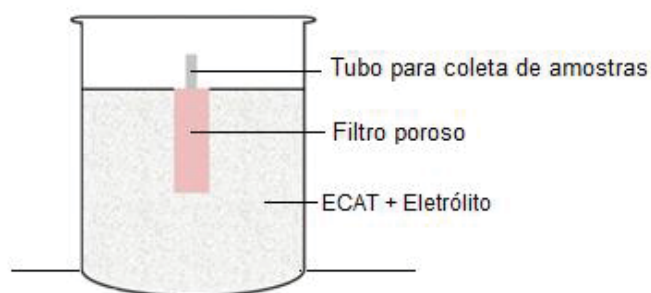
### 4.2 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

#### 4.2.1 Testes de sorção

Este tipo de teste foi realizado para compreender o fenômeno de dessorção de lantânio do ECAT 1 para a solução, sem a interferência do gradiente de concentração ocasionado pela presença das câmaras do sistema e, desta forma, avaliar a etapa determinante da taxa e seu coeficiente, assim como determinar a concentração máxima de lantânio em solução. Para isso, foi simulada a mistura usada no leito do SREC ( $\text{S/L} = 1,3 \text{ g.ml}^{-1}$ ): 120 g do ECAT 1 foram misturados a 90 ml de solução  $1 \text{ mol.l}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , essa mistura colocada em recipiente Becker de 200 ml. Um filtro de cerâmica porosa (pedra porosa comercial para aquários) foi inserido no centro da mistura para retirada de amostras líquidas, como esquematizado na FIGURA 12.



FIGURA 12 - DESENHO ESQUEMÁTICO DO TESTE DE SORÇÃO



FONTE: A autora (2020).

O tempo foi marcado a partir do momento em que cessou-se o aparecimento de bolhas de ar na mistura, ou seja, quando os poros do ECAT 1 foram preenchidos com solução (cerca de 2 minutos). Então, coletou-se amostra líquida de aproximadamente 0,5 ml do interior do filtro, com auxílio de pipeta de Pasteur, na frequência horária até as 8 horas e então às 10, 12, 16, 20, 24, 28, 38 e 48 horas. O experimento foi realizado em triplicata. As amostras foram reservadas em microtubos tipo Eppendorf de 2 ml para análise de lantânio por cromatografia iônica e leitura de pH em medidor digital de duas casas decimais BL931700 e eletrodo de vidro modelo HI1083B (ambos Hanna Instruments®).

#### 4.2.2 Configuração do Sistema

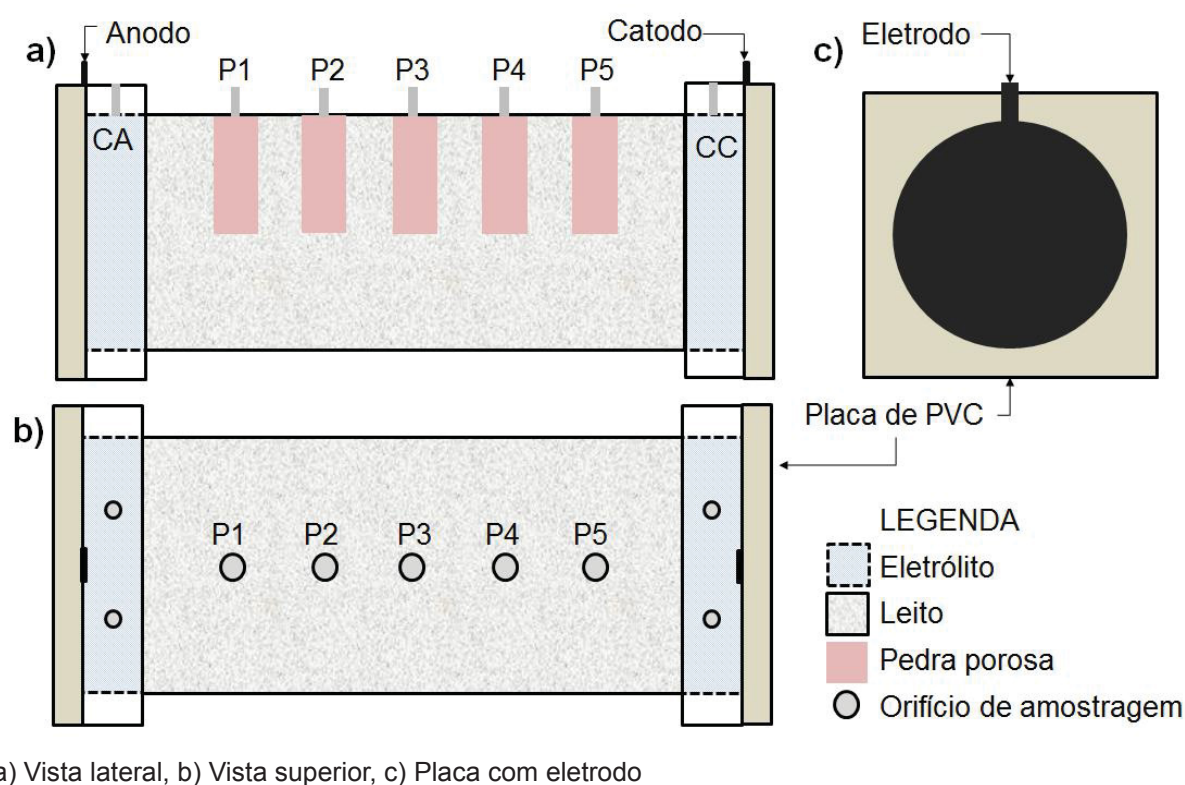
No teste de lixiviação ácida e nos experimentos de SREC, o sistema de foi montado da mesma forma: aproximadamente 600 g de ECAT inicialmente misturado a solução de eletrólito de ácido sulfúrico (concentrações a depender do experimento vide 4.2.3 e 4.2.5), em quantidade que impregnasse todo o sólido: 470 ml, em média. A mistura foi então inserida em um reator cilíndrico de acrílico transparente com 18,5 cm de comprimento e 7,5 cm de diâmetro interno, formando leito compactado. Para medição potencial elétrico, coleta de amostras líquidas e medição de pH, foram inseridos no leito filtros cilíndricos de cerâmica porosa (pedra porosa comercial para aquário) em cinco locais equidistantes entre si ao longo de seu comprimento, denominados P1, P2, P3, P4 e P5.

Nas extremidades do cilindro, foram acopladas as câmaras: catódica (CC) e anódica (CA) de 2 cm de extensão cada, com orifício para coleta de amostras. Foi utilizada uma tela de tecido filtrante de polipropileno, devidamente fixada na interface com o leito, formando barreira física para retenção do material sólido e, ao mesmo



tempo, permitindo a circulação de solução. Os eletrodos foram unidos a placas de PVC fixadas às respectivas câmaras. Para uma melhor vedação das junções utilizou-se uma borracha de silicone. Após a montagem, ambas as câmaras foram preenchidas com solução de eletrólito. A FIGURA 13 apresenta um desenho esquemático desse sistema.

FIGURA 13 - DESENHO ESQUEMÁTICO DO SREC



#### 4.2.3 Teste de lixiviação

O sistema foi montado da forma descrita em 4.2.2, com o lote de ECAT 1 e solução de eletrólito a  $1 \text{ mol.l}^{-1}$  de ácido sulfúrico e mantido então em repouso durante 24 horas, ou seja, sem acionamento de fluxo ou potencial elétrico. Amostras foram coletadas nesse período, nos pontos P3, CA e CC às 3, 7, 11, 16, 21 e 24 horas.

Após o repouso, a CA foi inclinada 10 % (ângulo de  $6^\circ$ ) em relação à CC e acionado fluxo de eletrólito com duas bombas peristálticas BP600 (Milan®) conectadas às câmaras anódica - entrada de eletrólito - e catódica - saída de solução - de forma que ambas permanecessem em nível máximo durante toda o processo de lixiviação. Foram coletadas amostras nos pontos CC e P3 às 0, 4, 18, 26, 42 e 48 horas de

acionamento do fluxo. A solução final foi recolhida, seu volume mensurado em proveta e amostra armazenada para análise de lantânio.

#### 4.2.4 Testes de SREC

O sistema foi montado como descrito em 4.2.2 com o lote de ECAT 1 e mantido em repouso durante 24 h, ou seja, sem acionamento de potencial ou fluxo. Na sequência, a CA foi inclinada 10 % (ângulo de 6°) em relação à CC, gerando assim gradiente hidráulico. Então, ligada a fonte elétrica modelo MPL-1305M (Minipa®) com controle de potencial e acionado fluxo de eletrólito com duas bombas peristálticas BP600 (Milan®) conectadas à CA – para entrada de eletrólito - e à CC – para saída de solução final – com ajuste de rotação que manteve as câmaras em nível máximo, estas condições foram acompanhadas e mantidas durante 48 horas. No final, foi mensurado o volume total das soluções efluentes e coletada amostra destas para análise de lantânio em cromatografia iônica.

O primeiro teste, denominado SREC 1, foi executado seguindo-se as mesmas condições de trabalhos precedentes (MAIDEL, 2016; MAIDEL; PONTE, M. J. J. S.; PONTE, H. de A., 2019), com remoção de 84 % do lantânio do ECAT. Constatando-se que o resultado de consumo energético foi demasiadamente alto nesse teste, definiu-se um segundo nível de sobrepotencial capaz de produzir o mínimo de corrente elétrica detectável pela fonte elétrica (0,01 A). Para isso, outro SREC foi preparado e o potencial elevado desde 0 V em degraus de 0,2 V, até que a corrente atingisse 0,01 A e assim se mantivesse por 10 min, o que ocorreu em 2,2 V. Esse teste foi então iniciado e chamado de SREC 2.

Quanto à concentração do eletrólito na remoção de lantânio, foi determinada solução com a menor concentração em que o pH da solução não ultrapassasse 4 em qualquer ponto do sistema após 1 dia de repouso, para assim evitar formação de precipitados (MAIDEL, 2016). Essa condição foi alcançada com concentração de 0,1 mol.l<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e a qual foi usada no teste chamado de SREC 3.

Além destes, efetuou-se um teste de perfil de concentrações, SREC 4, sem inclinação ou acionamento de fluxo hidráulico e com eletrólito de concentração de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> igual a 1 mol.l<sup>-1</sup>. Após repouso de 24 h, foi acionado potencial elétrico de 2,2 V durante 24 horas, com coleta de amostras do leito e das câmaras em 0, 4, 8, 12, 24 horas e análise subsequente de cada amostra de La por cromatografia iônica.

Observando-se que a taxa não aumentou consideravelmente nas primeiras 24 horas, o potencial elétrico foi intensificado em 1 V, para 3,2 V, e amostras coletadas no leito e das câmaras em 28, 32 e 48 horas. As condições experimentais dos testes estão apresentadas na TABELA 6.

TABELA 6 – CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DOS TESTES DE SREC

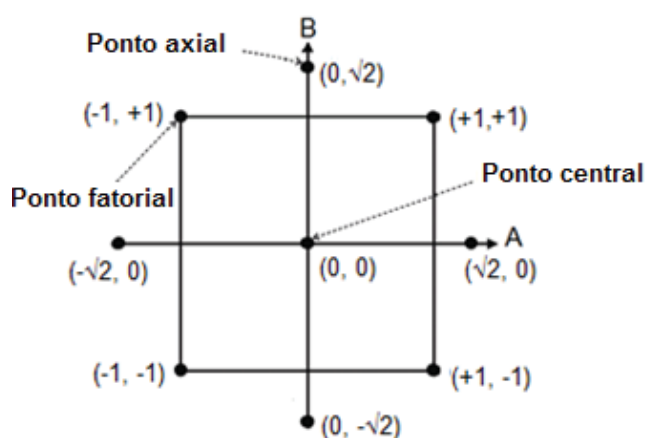
| SREC                                       | 1  | 2   | 3   | 4                               |
|--|----|-----|-----|---------------------------------|
| Potencial elétrico - E (V)                 | 11 | 2,2 | 11  | 2,2 (0 – 24 h); 3,2 (24 – 48 h) |
| $c_{H_2SO_4}^{ele}$ (mol.l <sup>-1</sup> ) | 1  | 1   | 0,1 | 1                               |

FONTE: A autora (2020)

#### 4.2.5 Planejamento experimental

Após as observações tomadas nos testes de SREC, foi definido um planejamento composto central (PCC) com repetição do ponto central, para conduzir experimentos de SREC sem fluxo hidráulico. Este tipo de planejamento é usado para reconhecer regiões de mínimo e/ou máximo da variável resposta e é capaz de produzir uma correlação de segunda ordem por meio do rotacionamento dos pontos de um planejamento fatorial, adicionando pontos axiais de que, em planejamentos com dois fatores, possuem distância igual a  $\sqrt{2}$  da origem, da forma ilustrada pela FIGURA 14 (MONTGOMERY, 2013).

FIGURA 14 - PONTOS DE UM PCC DE 2 FATORES



FONTE: Adaptado de Montgomery (2013)

O modelo estatístico produzido por esse tipo de planejamento, para o caso de

dois fatores A e B, será:

$$y = \beta_0 + \beta_1 A + \beta_2 A^2 + \beta_3 B + \beta_4 B^2 + \beta_5 AB + \epsilon \quad (22)$$

Onde  $y$  é a variável resposta,  $\beta_0$  a média global dos experimentos,  $\beta_1$  a  $\beta_5$  os efeitos dos fatores e  $\epsilon$  o erro experimental. As combinações em níveis de A e B e a denominação dos experimentos constam na TABELA 7.

TABELA 7 - VARIÁVEIS CODIFICADAS DOS EXPERIMENTOS PARA O PCC

| SREC | Fator A     | Fator B     |
|------|-------------|-------------|
| 5    | -1          | -1          |
| 6    | +1          | -1          |
| 7    | -1          | +1          |
| 8    | +1          | +1          |
| 9    | $-\sqrt{2}$ | 0           |
| 10   | $\sqrt{2}$  | 0           |
| 11   | 0           | $-\sqrt{2}$ |
| 12   | 0           | $\sqrt{2}$  |
| 13   | 0           | 0           |
| 14   | 0           | 0           |
| 15   | 0           | 0           |

FONTE: Adaptado de Montgomery (2013)

Os valores dos níveis definidos para as variáveis A e B foram calculados com base nos resultados dos testes SREC 1, 2, 3 e 4, de forma a evitar consumo de corrente excessiva e também precipitação de sais nas câmaras ou no leite, dessa forma, os valores codificados são apresentados na TABELA 8.

TABELA 8 - VALORES DAS VARIÁVEIS CODIFICADAS PARA O PCC

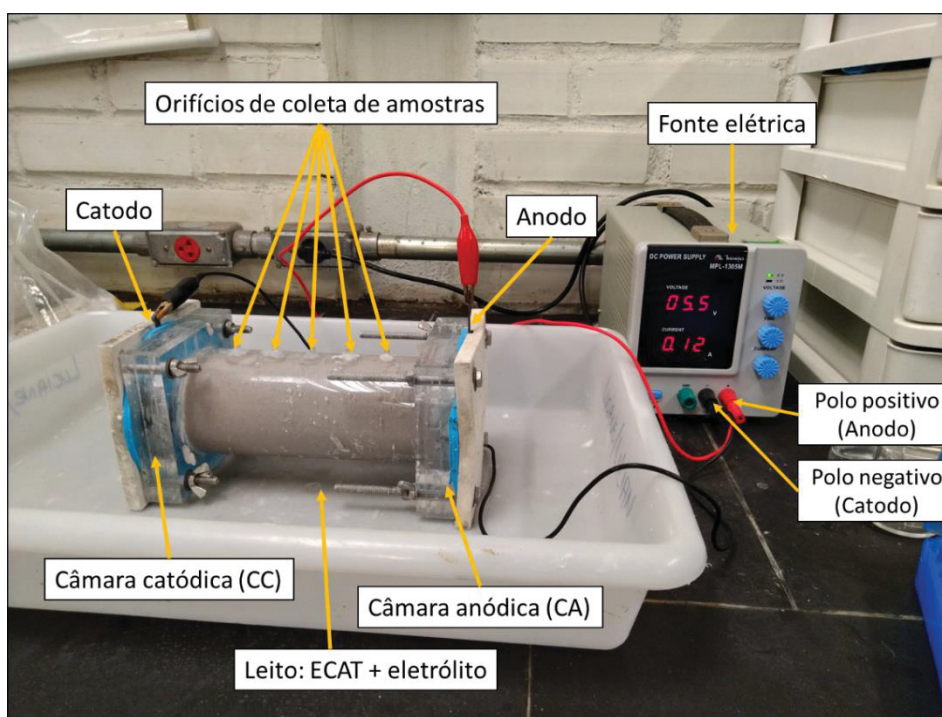
| Nível       | $\Delta E$ (Volt) – A | $C_{H_2SO_4}^{ele}$ (mol.l <sup>-1</sup> ) - B |
|-------------|-----------------------|--|
| $-\sqrt{2}$ | 3,2                   | 0,3  |
| -1          | 3,9                   | 0,5  |
| 0           | 5,5                   | 1,0  |
| 1           | 7,1                   | 1,5  |
| $\sqrt{2}$  | 7,8                   | 1,7  |

FONTE: A autora (2020)

O tempo de repouso para estes experimentos foi de 48 horas, com potencial aplicado durante mais 48 horas, sem nenhum tipo de fluxo hidráulico. Foram retiradas amostras de menos de 0,5 ml nos orifícios de coleta do leite - chamados P1, P2, P3,

P4 e P5 - e das câmaras CA e CC (indicados na FIGURA 15) e também realizadas medições de potencial elétrico nestes pontos com Multímetro Minipa ET-204 e haste de platina, às 0h, 4 h, 8 h, 24 horas e 48 horas. As amostras foram reservadas para análise química por cromatografia iônica e de pH em medidor digital de duas casas decimais modelo BL931700 e eletrodo de vidro modelo HI1083B (ambos Hanna Instruments®), cuja faixa de trabalho é 0 a 13 pH.

FIGURA 15 - EXPERIMENTO DE SREC SEM FLUXO HIDRÁULICO



FONTE: A autora (2020)

A análise de variância foi feita com auxílio do software STATISTICA10®, pelo método de mínimos quadrados. As variáveis resposta usadas foram a concentração de lantânio final nas câmaras ( $C^{CA}$  e  $C^{CC}$ ) e a corrente elétrica média ( $I_{med}$ ) consumida nos eletrodos, mensurada pela fonte elétrica.

#### 4.2.6 Digestão ácida do ECAT

Para a definição da fração de lantânio no ECAT 1 ( $x_{La}^{ECAT}$ ) e posterior cálculo de remoção do elemento, foi realizada digestão ácida do material, similar ao realizado em Sadegui *et al.* (2020).

Uma amostra de ECAT 1 foi previamente moída em moinho de panelas durante 60 segundos. Em seguida, 2 g deste material foram pesadas e transferidas a

um recipiente Becker seguido de adição de 20 ml de solução de água régia, que trata-se de uma solução 25 % de  $\text{HNO}_3$  (65 %) e 75 % de  $\text{HCl}$  (37%), ambas de pureza pró análise.

O processo de digestão foi realizado sobre agitador magnético modelo C-MAG HS 7 (IKA®) ajustado a rotação de 200 rpm com chapa de aquecimento a 125 °C. O sistema foi mantido assim durante 4 horas dentro de capela com exaustão de gases. Por fim, a mistura foi filtrada com auxílio de água destilada e o volume da solução filtrada mensurado em proveta e armazenado para análise química de lantânio.

A fração de lantânio no ECAT ( $x_{La}^{ECAT}$ ) foi então calculada pela concentração de lantânio encontrada na filtrada vezes o volume dessa, dividido pela massa de ECAT 1 usada, pesado antes da digestão.

### 4.3 MÉTODOS ANALÍTICOS

#### 4.3.1 Cromatografia iônica

As concentrações de lantânio total das amostras líquidas foram determinadas por cromatografia de íons em equipamento 882 Compact IC plus (Metrohm®) coluna Nucleosil 5SA e detector de condutividade. O eluente foi água ultrapura produzida em Direct Q (Mili-Q®) com 10 mmol.l<sup>-1</sup> de ácido cítrico anidro, 10 mmol.l<sup>-1</sup> de ácido tartárico, 50 ml.l<sup>-1</sup> de acetona e 2 mmol.l<sup>-1</sup> de etilenodiamina anidra, todos os reagentes de pureza pró análise (P.A.). O padrão de lantânio usado foi solução de  $\text{La}_2\text{O}_3$  1000 ppm SpecSol (Quimlab®) para produzir a curva padrão em concentrações de 1, 2, 5, 7,5, 10, 15 e 20 ppm. As amostras coletadas foram diluídas em água ultrapura para adequarem-se à faixa de análise do equipamento, de 200 até 1000 vezes, a depender da ordem de grandeza do resultado esperado.

#### 4.3.2 Espectroscopia de Fluorescência de Raio-X (FRX)

Amostras de ECAT 1 e 2 foram moídas e enviadas ao Laboratório de análise de minerais e rochas (LAMIR) da UFPR para serem submetidos à espectroscopia de fluorescência de Raio-X de modo a determinar de sua composição química, em equipamento Axios Max, Panalytical de Tubos de Ródio.



#### 4.3.3 Granulometria por Difração a Laser

Amostras dos lotes de ECAT 1 e 2 foram enviadas ao Laboratório de análise de minerais e rochas (LAMIR) da UFPR para análise granulométrica pela técnica de difração a laser, em equipamento 1064 (Cilas®).

#### 4.4 CRITÉRIOS DE DESEMPENHO

Para a comparação entre o desempenho dos experimentos realizados neste trabalho, foram selecionados alguns indicadores quantitativos, apresentados a seguir.

##### 4.4.1 Taxa de acúmulo

A taxa de acúmulo é a alteração na concentração do lantânio ( $C^f - C^o$ ) em dado local  $n$  durante um período de tempo ( $t^f - t^o$ ). Para isso, utilizam-se os valores de concentração de lantânio em solução, em ppm, determinados nas análises químicas.

$$\frac{\Delta C^n}{\Delta t} \left( \frac{ppm}{s} \right) = \frac{C^{n,f} - C^{n,o}}{t^f - t^o} \quad (23)$$

##### 4.4.2 Remoção específica de La

A remoção específica de lantânio é a quantidade mássica do elemento removida em solução, em relação à massa de ECAT usado:

$$Rem_s \left( \frac{g_{La}}{kg_{ECAT}} \right) = \frac{\text{massa de La na solução final}}{\text{massa de catalisador usado}} = \frac{v^{sol} \cdot C^{sol} \rho^{sol}}{10^6 \cdot m_{ECAT}} \quad (24)$$

Onde  $v^{sol}$  é o volume de solução recolhida no final do experimento, medida em bureta, em ml. Nos experimentos cujo fluxo de eletrólito é nulo, esse valor foi considerado igual à soma das câmaras catódica e anódica.  $C^{sol}$  é a concentração de lantânio na respectiva solução final, fornecida pelo método de cromatografia iônica, em ppm, enquanto  $10^6$  é o fator de conversão de ppm para (g<sub>La</sub>/g<sub>sol</sub>) e  $m_{ECAT}$  é a massa de ECAT inserida no leito, em kg.

A densidade da solução final  $\rho^{sol}$ , em g<sub>sol</sub>/ml, foi determinada com auxílio de balão volumétrico de 25 ml, tarado em balança analítica. Preenche-se o mesmo com a solução de interesse e então faz-se a leitura da massa novamente. A densidade é a esse valor dividido pelo volume nominal do balão.

#### 4.4.3 Remoção total de lantânio do ECAT

Os cálculos da porcentagem de remoção do lantânio total do ECAT 1 foram realizados baseando-se nos resultados de fração de La ( $x_{La}^{ECAT}$ ) obtidos na digestão do ácida, item [4.2.6](#), e da remoção específica de La, Equação (24), da seguinte forma:

$$Rem_T (\%) = \frac{Rem_s}{x_{La}^{ECAT}} \cdot 100 \quad (25)$$

#### 4.4.4 Consumo energético

O consumo energético (C.E.) corresponde aos gastos de energia elétrica dos experimentos, em razão da massa de lantânio removida.

$$C.E. \left( \frac{W.h}{g_{La}} \right) = \frac{w \cdot \Delta t}{v^{sol} \cdot c^{sol} \cdot \rho^{sol}} \quad (26)$$

A potência elétrica consumida (w) devido à geração de potencial nos eletrodos é calculada pela [Equação \(19\)](#).

#### 4.4.5 Consumo de ácido

O consumo de ácido (C.Ac.) é a massa de ácido sulfúrico consumida no experimento em relação à massa de lantânio removida, presente na solução final coletada:

$$C.Ac. \left( \frac{g_{H_2SO_4}}{g_{La}} \right) = \frac{c_{H_2SO_4}^{ele} M_{H_2SO_4}}{c^{sol} \rho^{sol}} \quad (27)$$



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo destina-se à apresentação dos resultados dos experimentos e análises químicas realizadas e à discussão sobre eles. A seção 5.1 apresenta a caracterização do lote de matéria prima (ECAT 1) comparando-a com aquele usado em trabalhos anteriores (ECAT 2). Na sequência, tópico 5.2, serão apresentados os testes iniciais com o novo lote, cujos resultados foram usados para dar prosseguimento aos experimentos do PCC, esses mostrados na seção 5.3. Por fim, faz-se uma discussão final sobre os resultados mais importantes, no tópico 5.4.

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DO ECAT

Como os catalisadores para o processo FCC costumam ser desenvolvidos em função da demanda da refinaria e da carga de alimentação da unidade e, durante o processo, estão sujeito a transformações dependentes das condições da unidade, os lotes de ECAT recebidos pelo GEA diferem uns dos outros em suas características físico-químicas. Desta forma, esta seção compara a composição química e a granulometria do lote do ECAT 1, usado nesta tese, com o lote de ECAT 2, usado em estudos anteriores (MAIDEL, 2016), para auxiliar nas comparações quanto ao seu comportamento durante os processos estudados.

#### 5.1.1 Análises químicas

A TABELA 9 apresenta os resultados da análise química por Fluorescência de Raio X (FRX) realizada nos dois lotes de ECAT, expressos em % mássica dos óxidos mais estáveis de cada elemento.

TABELA 9 - COMPOSIÇÃO MÁSSICA DO ECAT EM BASE SECA POR FRX

| Componente (%m/m)      | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Na <sub>2</sub> O | TiO <sub>2</sub> | NiO | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> |
|------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-------------------|------------------|-----|-------------------------------|
| ECAT 1                 |                  |                                |                                |                                |                               |                   |                  |     |                               |
| Usado nesta Tese       | 45,9             | 49,7                           | 1,4                            | 0,8                            | 0,4                           | 0,6               | 0,5              | 0,2 | 0,1                           |
| ECAT 2                 |                  |                                |                                |                                |                               |                   |                  |     |                               |
| Usado em Maidel (2016) | 48,0             | 45,0                           | 2,3                            | 1,0                            | 0,6                           | 0,5               | 0,4              | 0,6 | 1,3                           |

Resultado em % mássica, descontado Perda ao Fogo (ensaio de 2 horas a 1000 °C) e normalizado.

FONTE: A autora (2020)

Silício (Si) e alumínio (Al) são os elementos majoritários do material, pois tanto a estrutura ativa quanto sua matriz é composta por combinações cristalinas e amorfas de ambos. Lantânio (La) é o ETR adicionado à matriz da zeólita durante sua produção e, no ECAT, pode estar presente como cátion de compensação ou em posições extra rede. Quanto ao sódio (Na), a maior parte costuma ser componente residual da troca iônica incompleta durante produção da zeólita ou proveniente da carga de alimentação da unidade, que também costuma ser fonte de vanádio (V), níquel (Ni) e ferro (Fe). O fósforo (P), o titânio (Ti) e parte do Fe são componentes comumente empregados como aditivos à matriz do catalisador (LEONEL, 2016). Enxofre (S), Potássio (K), Cálcio (Ca) e Zinco (Zn) foram também detectados em teores abaixo de 0,1 %, nos dois lotes.

O teor de lantânio do ECAT 1 apresentou-se 39 % inferior ao do ECAT 2, disso, presume-se que os resultados de remoção específica com o primeiro sejam também menores. Além disso, o ECAT 1 possui menor razão sílica / alumínio em comparação ao ECAT 2, o que é indício de menor desaluminação da estrutura. As análises de FRX identificaram também menor concentração de Ni e V no ECAT 1, metais causadores de desativação. Esses dados levam a crer que a carga de alimentação da unidade que utiliza o ECAT 1 contém teor inferior destes contaminantes metálicos. Presumindo uma justificativa para a menor adição de lantânio na zeólita.

Os resultados de digestão ácida de lantânio do ECAT 1, após análise da solução por cromatografia iônica, resultaram em valores de 14,1 e 12,7 g<sub>La</sub>/kg<sub>ECAT</sub> nos dois experimentos realizados, com a média de  $13,4 \pm 0,7$  g<sub>La</sub>/kg<sub>ECAT</sub> ( $x_{La}^{ECAT}$ ), ou então,  $1,34 \pm 0,07$  % em massa. Este valor é coerente com o resultado de FRX e foi o utilizado como referência para os cálculos de remoção total de lantânio dos experimentos.

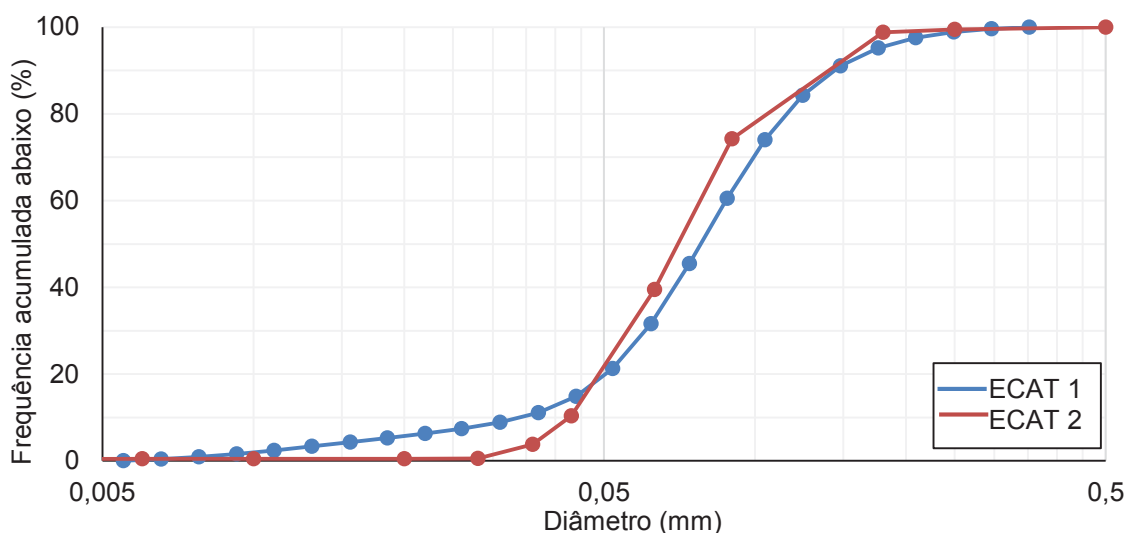
### 5.1.2 Análise granulométrica

A análise granulométrica foi realizada para auxiliar na investigação de diferenças de comportamento do leito com relação à resistência ao escoamento de eletrólito, que tem influência nos mecanismos de transporte de massa.

A FIGURA 16 compara os resultados granulométricos do ECAT 1 e 2. O ECAT 1 apresentou maior quantidade de partículas finas - passantes por diâmetros inferiores a 50 µm. Por exemplo, o ECAT 2 contém 3,8 % de seu material de tamanho inferior a

37  $\mu\text{m}$ , enquanto essa fração é de 11,1 % para o ECAT 1. Consequentemente, o diâmetro médio do ECAT 1 ( $d_c$ ) foi de 53  $\mu\text{m}$  enquanto do ECAT 2 foi de 75  $\mu\text{m}$ .

FIGURA 16 - RESULTADOS DA GRANULOMETRIA DOS LOTES DE ECAT



FONTE: A Autora (2020).

A maior quantidade de finos no ECAT 1 pode ser decorrente de vida útil longa, pois a fluidização do material gera fragilização da estrutura devido às condições de temperatura e desgaste mecânico por atrito. Quando o material é disposto em leito compactado, este tipo de granulometria permite que os espaços entre partículas sejam preenchidos e resultam em maior compactação e menor porosidade, menor permeabilidade, maior área superficial por volume total e maior tortuosidade, comparado ao material de distribuição granulométrica mais homogênea e diâmetro médio maior, como o ECAT 2 (KNUDSEN et al, 1997), e essas características interferem nos fenômenos de transporte de massa.

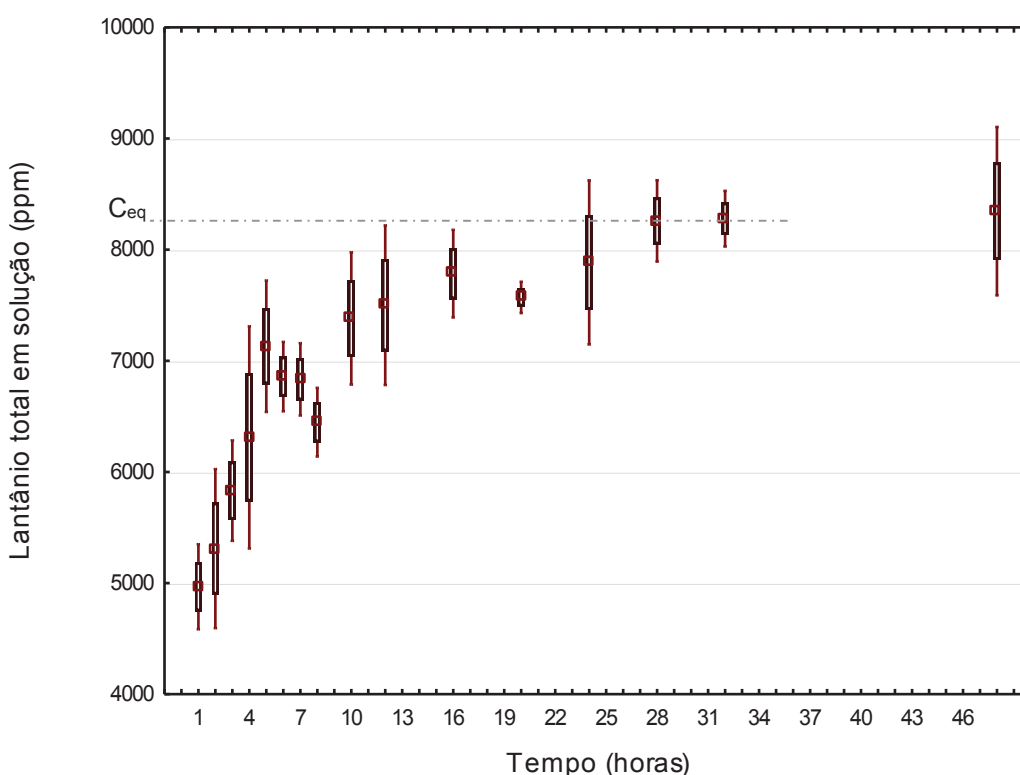
## 5.2 TESTES PRELIMINARES

Os testes preliminares foram realizados para conhecer o comportamento do ECAT 1 no tratamento com eletrólito de ácido sulfúrico, considerando que este lote mostrou teor de lantânio mais baixo e distribuição granulométrica diversa dos lotes empregados anteriormente.

### 5.2.1 Testes de sorção

Por meio dos testes de sorção é possível visualizar o comportamento das reações entre ECAT 1 e eletrólito de concentração  $1 \text{ mol.l}^{-1}$ , pois foram realizados com relação  $S/L = 1,3 \text{ g.ml}^{-1}$  como à utilizada no leito de SREC, mas sem a influência das câmaras do SREC, pois a mistura foi mantida em recipiente bequer durante estes testes. A partir do momento em que a massa de ECAT com eletrólito parou de formar bolhas de ar (aproximadamente 2 minutos), iniciou-se a contagem do tempo e a coleta de amostras de solução livre para análise quantitativa de lantânio. Na FIGURA 17 os resultados médios de concentração dos três experimentos são apresentados com o tempo, pode-se perceber que essa concentração aumenta gradativamente até atingir o equilíbrio na concentração ( $C_{eq}$ ) de 8269 ppm (média de 28 e 32 horas).

FIGURA 17 – CONCENTRAÇÃO DE LA EM SOLUÇÃO DURANTE EXPERIMENTO DE REAÇÃO DESORÇÃO



FONTE: A autora (2020)

A concentração média de lantânio na solução livre às 5 horas de experimento atingiu 86 % de  $C_{eq}$ . Em seguida, reduziu-se até 78 % às 8 horas, indicando que parte do lantânio já removido pode estar adsorvendo-se ao sólido novamente. Após as 8 horas a concentração de lantânio em solução volta a subir a taxas mais baixas que

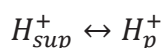
no período inicial, atingindo 95 % de  $C^{eq}$  às 24 h. A mudança na tendência das taxas pode estar associada às mudanças no gradiente de potencial químico entre a superfície e solução e à presença de lantânio em diferentes tamanhos de poros nas partículas de ECAT.

Assumindo que a formação de lantânio em solução seja resultante de reação de troca iônica com o próton, propõem-se as seguintes etapas para o processo de sorção:

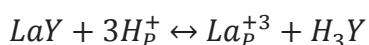
1 – Difusão do reagente  $H^+$  da solução livre até a superfície externa do ECAT:



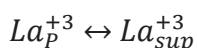
2 – Difusão do  $H^+$  da superfície até os sítios de troca, através dos poros:



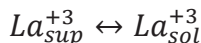
3 – Reação de troca iônica do  $H^+$  com o lantânio ligado à zeólita:



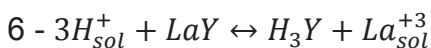
4 – Difusão do lantânio através dos poros até a superfície da partícula:



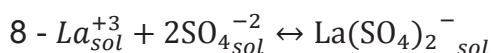
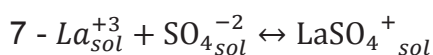
5 – Difusão do lantânio da superfície à solução livre:



Portanto, a sorção será a soma de todas as etapas:



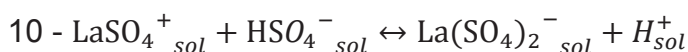
Além disso, há as reações de formação de complexos com o sulfato disponível no eletrólito. Como os íons  $SO_4^{2-}$  possuem mobilidade quase 9 vezes inferior ao  $H^+$  e, além disso, a própria zeólita já deve dispor de prótons em seus sítios internos para acelerar as reações, é razoável considerar que a formação de complexos ocorrerá majoritariamente na solução livre, logo:



A soma da reação 6 com a formação do cátion em 7, resulta em:



E para a formação do ânion, com o cátion como reagente, reações 9 mais 8:



Considerando-se essa sequência de reações, o fenômeno de dessorção de lantânio em 6 tende a consumir prótons, na relação molar  $H^+/La^{+3}$  de 3:1. O íon lantânio pode então ligar-se ao sulfato disponível, formando complexos com carga

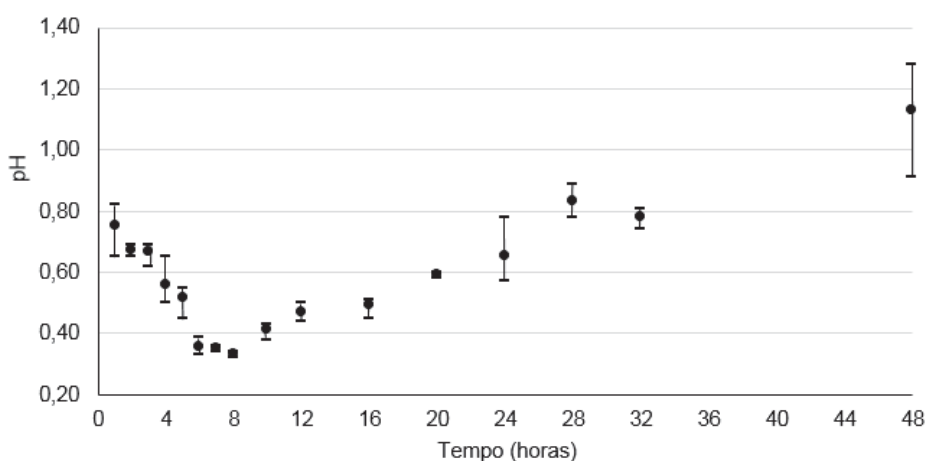
total positiva ou negativa. Caso a atividade do sulfato seja suficiente para a formação de ânions, haverá liberação de prótons em solução, na relação 1:1.

O método analítico utilizado quantifica o lantânio total das soluções e as amostras representam a solução livre (fora dos poros); dessa forma, os resultados de concentração de lantânio ( $C^{sol}$ ) referem-se à soma de todas as espécies de lantânio em solução. Sendo elas identificadas nas reações de 1 a 10, considera-se que:

$$C^{sol} = C_{La^{+3}}^{sol} + C_{LaSO_4^+}^{sol} + C_{La(SO_4)^{-2}}^{sol} \quad (28)$$

Na FIGURA 18 é apresentada a evolução do pH durante todo o experimento. No primeiro ponto mensurado (1 h), a solução apresentou-se com 0,75 pH, reduzindo à 0,33 pH às 8 horas. Após isso, há uma inversão do comportamento atingindo 0,83 pH às 28 horas. Observa-se que o desvio entre as amostras foi o mais alto às 48 horas, com pH médio 44 % superior ao das 28 horas. Enquanto a concentração média de lantânio, apresentou aumento de apenas 0,8 % no mesmo intervalo, indicando que a dessorção de outros metais, também passíveis de troca iônica dentro do ECAT, está interferindo no pH.

FIGURA 18 - PH DA SOLUÇÃO DURANTE EXPERIMENTO DE REAÇÃO QUÍMICA

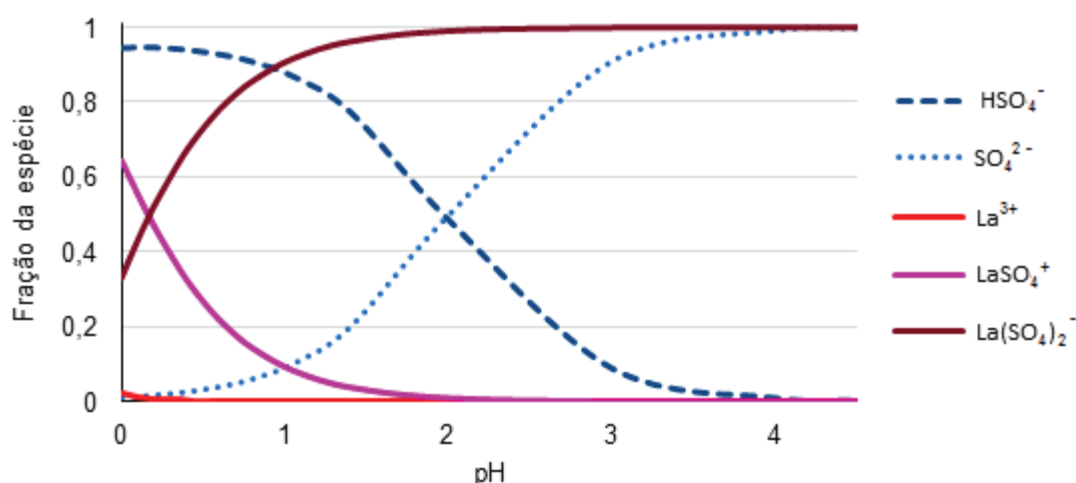


FONTE: A autora (2020)

O comportamento de redução de pH nas primeiras horas pode ser resultado da acidez da zeólita, que ainda possui quantidade considerável de sítios ácidos ativos (LEONEL, 2016). Ou seja, embora a dessorção esteja consumindo prótons, há excesso deles transferindo-se à solução. Ademais, o equilíbrio entre as espécies definido pelos dados termodinâmicos de reação e ilustrados pela FIGURA 19, mostra que a formação de ânions é favorecida em relação à de cátions em valores de pH

acima 0,2, alcançando 85 % do lantânio total a 0,75 pH e, assim, contribuindo também para a acidificação da solução.

FIGURA 19 - FRAÇÃO MOLAR DAS ESPÉCIES EM EQUILÍBRIO  $\text{H}_2\text{O}+\text{La}^{3+}+\text{H}_2\text{SO}_4$  vs. pH.



Equilíbrio calculado pelos dados das reações do item 3.4.4. Somas das frações de  $\text{HSO}_4^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  totalizando 1 e soma das frações de  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{LaSO}_4^+$  e  $\text{La}(\text{SO}_4)_2^-$  totalizando também 1.

FONTE: A autora (2020).

É razoável considerar que a taxa de sorção durante o período inicial do experimento é referente à porção de lantânio presente nos macroporos e na superfície externa do ECAT, sendo a resistência à transferência de massa geralmente mais baixa nestes locais, em comparação com a parte interna do catalisador (LEVENSPIEL, 2013). Esse fenômeno pode-se caracterizar pelo período de 0 a 5 horas, pois foi o que apresentou maior taxa de aparecimento de lantânio em conjunto com redução do pH.

Das 6 às 8 horas, o pH médio permanece constante com redução da concentração de La em solução, o que pode ser indicativo de que parte dos produtos da sorção estejam adsorvendo ao ECAT novamente, mas a troca iônica na superfície cessou. Porém, após as 8 horas, tanto a concentração de lantânio quanto o pH voltam a subir, indicando que nesta fase a porção de lantânio ligado aos poros menores está aparecendo na solução livre, com taxa mais baixa pela maior resistência e redução da força motriz da transferência de massa com o tempo (gradientes de atividade).

Considerando o sistema poroso circundado por fase contínua de fluido incompressível, em um sistema fechado e homogêneo, sem gradientes de temperatura ou potencial elétrico em seu interior. O balanço de massa para o lantânio formado na reação é determinado a partir da [Equação \(7\)](#), obtendo então:

$$\frac{dC^{sol}}{dt} = \nabla(J_{La}^P + J_{La}^{sol}) + r_{La} \quad (29)$$

Ou seja, a taxa de acúmulo de concentração de lantânio em solução será igual à taxa da reação de troca iônica ( $r_{La}$ ) referente à reação 3 e os fenômenos de difusão nos poros até a superfície e desta até a solução livre, aqui representados por  $J_{La}^P$  e  $J_{La}^{sol}$ , respectivamente. Deve-se determinar qual dessas etapas possui menor velocidade e é, portanto, a controladora do processo.

No artigo de Lee *et al.* (1990), que estudaram a troca iônica de cátions  $Na^+$  em faujasita ( $NaY$ ) por  $La^{+3}$  em solução aquosa de  $LaCl_3$ , a energia de ativação obtida foi de  $13,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , a ordem de grandeza aponta que o processo é controlado pelo transporte de massa, e não pela reação. Por sua vez, os resultados de transferência de massa indicaram coeficientes de difusão dos íons dentro da zeólita da ordem de  $10^{-8} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ , duas ordens mais baixa do que o coeficiente de difusão na solução, o que sugere que a difusão no sólido é mais lenta e, portanto, a etapa controladora. Como os autores inferiram também que a difusão nos macroporos da zeólita não é controladora do processo, deduz-se que a etapa determinante para a cinética é a difusão em seus microporos. Essa consideração pode ser feita também no presente trabalho, porque, apesar das diferenças de estrutura dos materiais, o principal substrato para a reação em ambos é a zeólita FAU; desta forma, negligenciam-se  $r_{La}$  e  $J_{La}^{sol}$ .

O raio do íon  $La^{+3}$  é de aproximadamente  $1,2 \text{ \AA}$  (DEAN, 1998, p.4.31), o que corresponde a um décimo do raio da supercavidade ( $11,8 \text{ \AA}$ ) e a um sexto da cavidade sodalita ( $6,6 \text{ \AA}$ ) da zeólita (HENSEN; VAN VEEN, 2003), locais onde ele originalmente encontra-se no catalisador FCC. Estes valores não permitem considerar a difusão em poros por aproximações geométricas, como a Equação (9), pois forças físico-químicas entre as paredes e o espaço reduzido atuam contra o movimento do íon (CUSSLER, 2009, cap. 6.4).

Neste caso, a força motriz para o fluxo de massa será considerada a diferença entre concentração de lantânio nos poros ( $C^P$ ) e a concentração de lantânio na solução livre do ECAT ( $C^{sol}$ ); o que pode ser feito porque as demais etapas foram negligenciadas. Então o acúmulo de lantânio na solução caracteriza-se pelo fluxo que sai do ECAT, com a Equação (11):

$$\frac{dC^{sol}}{dt} = -\frac{k_p}{\delta} \Delta C = k'_p (C^P - C^{sol}) \quad (30)$$



Onde  $k_p$  é o coeficiente de transferência de massa nos poros das partículas e  $\delta$  é a altura da camada limite de concentração, indeterminada. Estes foram simplificados por  $k_p/\delta = k'_p$ .

Considerando que a concentração nos poros é igual à inicial ( $C^{P,o}$ ) menos a concentração que expressa a massa de lantânio que já foi dessorvido ( $C^{dess}$ ), e essa última é proporcional à concentração em solução por um fator  $\Phi$ :

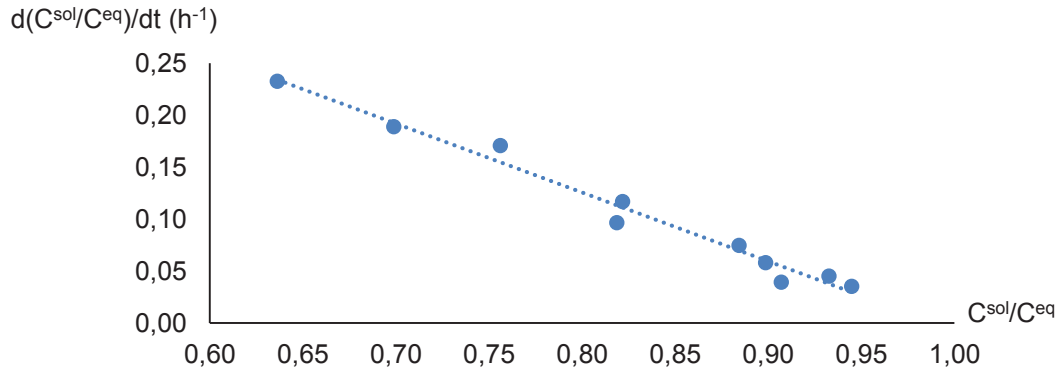
$$C^P = C^{P,o} - C^{dess} = C^{P,o} - \Phi C^{sol} \quad (31)$$

Substituindo na Equação (30) e dividindo pela concentração de equilíbrio da solução ( $C^{eq}$ ), para adimensionalizar os termos:

$$\frac{d(C^{sol}/C^{eq})}{dt} = k'_p \left[ \frac{C^{P,o}}{C^{eq}} - (1 + \Phi) \frac{C^{sol}}{C^{eq}} \right] \quad (32)$$

Desta forma, a taxa de formação de lantânio em solução em função da concentração deverá ser uma reta. Os dados experimentais da FIGURA 17 foram então expressos em forma de diferença entre a amostra atual e a anterior, obtendo-se o gráfico da FIGURA 20.

FIGURA 20 – TAXA MÉDIA DE FORMAÇÃO DE LANTÂNIO NOS TESTES DE SORÇÃO



FONTE: A autora (2020).

A equação da reta obtida da regressão linear dos pontos foi:

$$\frac{d(C^{sol}/C^{eq})}{dt} = 0,991 - 1,002 \frac{C^{sol}}{C^{eq}}; R_{aj}^2 = 0,9758 \quad (33)$$

O coeficiente de correlação ajustado ( $R_{aj}^2$ ) permite afirmar que a equação obtida é adequada e pode-se aceitar o modelo proposto (análise estatística no APÊNDICE 1).

Comparando as Equações (32) e (33), chega-se a:

$$k'_p \frac{C^{P,o}}{C^{eq}} = 0,991 \text{ h}^{-1} = 2,75 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$k'_p(1 + \Phi) = 1,005 \text{ h}^{-1} = 2,78 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

Considerando que  $1 + \Phi \cong 1$  e que a distância média de difusão seja equivalente ao raio médio das partículas ( $d_c/2$ ), estima-se o coeficiente de transferência de massa dentro dos poros:

$$k_p = \frac{d_c}{2} k'_p (1 + \Phi) = \frac{53 \mu m}{2} \cdot \frac{2,78 \cdot 10^{-4}}{s} \cdot 1 = 7,38 \cdot 10^{-7} \frac{cm}{s}$$

Em Lee *et al.* (1990), o coeficiente de difusão nos poros da zeólita apresentou ordem de grandeza de  $10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , para partículas de diâmetro de 160 até 346  $\mu\text{m}$ . O que corresponderia a  $k_p$  na ordem de  $10^{-7} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$  (aplicando-se a mesma estimativa de raio equivalente à distância). Logo, o valor obtido é coerente com a literatura e também suporta a hipótese de que o controle da sorção é dado pela difusão do lantânio nos poros da zeólita.

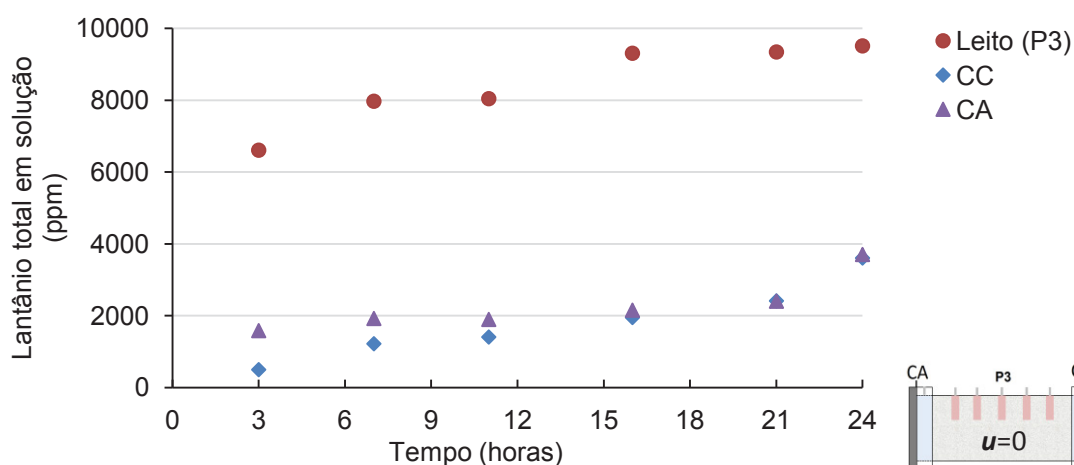
## 5.2.2 Lixiviação

O teste de lixiviação foi realizado com a mesma configuração física usada no SREC, com ECAT 1 e eletrólito de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 mol. $\text{l}^{-1}$ . Após repouso de 24 horas, ligou-se o fluxo hidráulico no sentido de CA para CC, sem acionamento de potencial elétrico.

### 5.2.2.1 Repouso

Durante este período, o lantânio transfere-se à solução no leito pelos mecanismos descritos em 5.2.1 e então dispersa-se na direção axial em consequência da diferença de concentração gerada entre leito e câmaras, para ambos os sentidos. As concentrações de lantânio na CA e na CC e no ponto P3 foram medidas durante este período, FIGURA 21, para comparar a taxa de acúmulo das câmaras com o ponto central do leito (P3).

FIGURA 21 - CONCENTRAÇÃO DE LA DURANTE REPOUSO NA LIXIVIAÇÃO – ECAT 1



FONTE: A autora (2020).

As concentrações na CA e na CC, às 3 horas, diferiram em 1085 ppm entre si, isso deve-se ao procedimento de montagem do sistema, que precisa ser mantido na posição vertical durante seu preenchimento e, conseqüentemente, zonas heterogêneas formam-se dentro do leito. Todavia, no final do repouso, em 24 h, a diferença entre as duas câmaras foi de 193 ppm, o que representa 3,9 % da média que está dentro do valor do desvio médio do método analítico estimado em 5,9 %, para essa faixa de concentração.

O ponto P3 alcançou 6610 ppm já nas primeiras 3 horas, o que representa taxa de dessorção de  $2203 \text{ ppm.h}^{-1}$ , enquanto as câmaras atingiram apenas 15,7 % em média, desta taxa. As 16 horas, o leito demonstra aproximar-se do equilíbrio alcançando 9511 ppm em P3 no final do repouso. Mesmo com as diferenças de concentração na direção axial, as câmaras finalizam o repouso com concentração média 61 % inferior a P3.

Em relação ao ECAT 2, em trabalhos anteriores, observou-se que as concentrações nas câmaras atingiram os valores do leito, em 24 horas de repouso. Disso demonstra-se que o leito constituído pelo ECAT 1 tem maior resistência à dispersão axial, o que demanda atuação de outro tipo de força motriz para promover maior transporte de massa.

### 5.2.3 Testes de SREC

Neste tópico são apresentados os testes iniciais de SREC realizados com o lote de ECAT 1. No item 5.2.3.1, eles foram conduzidos com condições similares a

trabalhos anteriores (MAIDEL, 2016) e, no item 5.2.3.2, apresenta-se um teste sem a aplicação de fluxo hidráulico para entendimento do perfil de concentrações. Em 5.2.4 encontram-se os principais resultados relativos aos custos de operação dos referidos testes. Os resultados apresentaram informações importantes para a definição de algumas mudanças operacionais e do planejamento experimental, apresentado a no item 5.3.

#### 5.2.2.2 Fluxo hidráulico

Finalizado o período de repouso, o reator foi inclinado 10 % (ângulo de 6°) na CA em relação à CC e as bombas acionadas. Os resultados finais do experimento estão na TABELA 10, em conjunto aos resultados de um experimento anterior com o ECAT 2, para comparação. Os cálculos para o coeficiente hidráulico apresentam-se no APÊNDICE 2.

TABELA 10 - PRINCIPAIS RESULTADOS DA LIXIVIAÇÃO

| Experimento                   | Símbolo          | Unidade                                  | LIX1                 | LIX2                 |
|-------------------------------|------------------|--|----------------------|----------------------|
| ECAT                          |                  |  | 1                    | 2                    |
| Vazão média de eletrólito     | $q_h$            | $\text{ml.h}^{-1}$                       | 17,8                 | 55,8                 |
| Coeficiente hidráulico        | $k_h$            | $\text{cm.s}^{-1}$                       | $8,63 \cdot 10^{-4}$ | $2,71 \cdot 10^{-3}$ |
| Concentração La solução final | $C^{\text{sol}}$ | ppm                                      | 5865                 | 2623                 |
| Remoção específica            | $\text{Rem}_s$   | $\text{gLa.kgECAT}^{-1}$                 | 8,96                 | 12,9                 |
| Remoção total                 | $\text{Rem}_T$   | %  | 66,8                 | 56 <sup>1</sup>      |
| Consumo de ácido              | C.Ac.            | $\text{gH}_2\text{SO}_4.\text{gLa}^{-1}$ | 23                   | 40                   |

<sup>1</sup>considerado o valor de  $x_{La}^{\text{ECAT}}$  mensurado por FRX do material antes e depois do tratamento

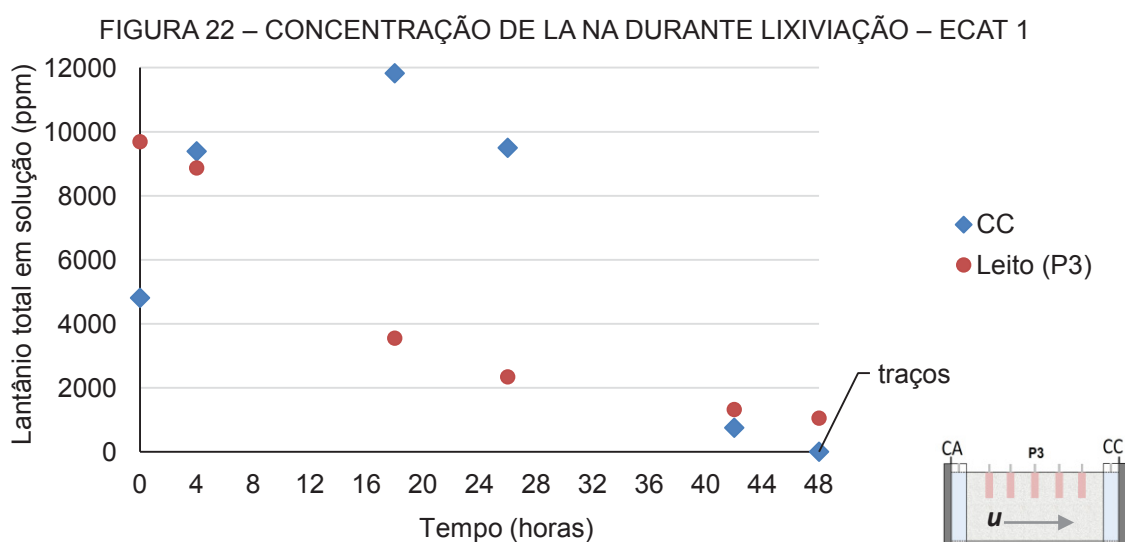
FONTE: A autora (2020)

Os experimentos com ECAT 2 apresentaram permeabilidade hidráulica similar à de solos arenosos, enquanto para o ECAT 1, esta teve ordem de grandeza em faixa intermediária entre arenosos e argilosos. Esta variação deve-se à diferença entre as granulometrias dos materiais e mostra a maior resistência ao escoamento pelo leito formado na LIX1, pois com o mesmo gradiente hidráulico, apresentou vazão média 68 % mais baixa que a obtida com a LIX2.

Os resultados de remoção específica foram mais baixos na LIX1 devido à diferença nos teores de lantânio entre os lotes, enquanto sua concentração e remoção total apresentaram-se mais elevadas que a LIX2. Isso pode estar relacionado à distribuição granulométrica do ECAT 1, pela maior superfície de contato, e também ao

fluxo mais lento, que garante maior tempo de contato. Logo, pressupõe-se que baixas vazões de eletrólito podem ser vantajosas em relação à remoção, além de garantir menor consumo de ácido.

Na FIGURA 22 pode-se perceber que o lantânio transfere-se à CC assim que o fluxo é acionado.



FONTE: A autora (2020)

A taxa de acúmulo de lantânio na CC apresentou média de  $1146 \text{ ppm.h}^{-1}$  entre 0 a 4 horas e sua concentração ultrapassou a do leito, o que não ocorreu durante as 24h de repouso. No entanto, apresentou redução acentuada após as 18 h, assim como em P3, mostrando a redução da dessorção do elemento com o tempo.

### 5.2.3.1 SREC com fluxo hidráulico

O potencial elétrico aplicado entre os eletrodos e a concentração do eletrólito foram selecionados como variáveis de trabalho para os testes. Pois esses fatores são controláveis em laboratório e determinam os custos do processo, além de interferirem diretamente nos mecanismos de transporte de massa.

Embora o gradiente hidráulico e a rotação das bombas peristálticas tenham sido ajustadas para que a vazão de eletrólito em todos os testes fosse similar, o comportamento da SREC com o ECAT 1 apresentou-se instável, com lentidão de escoamento e formação de caminhos preferenciais. O primeiro teste realizado com este lote, SREC 1, mostrou o dobro da vazão final que o experimento LIX1 ([TABELA 10](#)), porque as bombas foram reguladas na mesma rotação padrão utilizada para

outros lotes, mas isso gerou redução do nível de solução na CC durante parte do tempo, o que acarreta em aumento do gradiente hidráulico e, conseqüentemente, maior vazão média. Por isso, a influência de cada fator no desempenho do processo não pôde ser quantificada. Ainda assim, os resultados obtidos, TABELA 11, são passíveis de avaliação. Os cálculos de remoção específica estão apresentados no APÊNDICE 3.

TABELA 11 – RESULTADOS DA REMOÇÃO DE LANTÂNIO

|                                      | Símbolo             | Unidade   | SREC 1 | SREC 2 | SREC 3 |
|--------------------------------------|---------------------|---|--------|--------|--------|
| Potencial elétrico aplicado          | $\Delta E$          | Volt  | 11     | 2,2    | 11     |
| Concentração $H_2SO_4$ no eletrólito | $C_{H_2SO_4}^{ele}$ | mol.l <sup>-1</sup>                               | 1,0    | 1,0    | 0,1    |
| Corrente elétrica média              | $I_{med}$           | mA  | 510    | 2,8    | 25     |
| Consumo energético                   | C.E.                | Wh.g <sub>La</sub> <sup>-1</sup>                  | 33,1   | 0,05   | 18,3   |
| Vazão média de eletrólito            | $q_h$               | ml.h <sup>-1</sup>                                | 41,1   | 19,6   | 6,56   |
| Concentração La na solução final     | $C^{sol}$           | ppm   | 3724   | 6087   | 2029   |
| Remoção específica de La             | $Rem_s$             | g <sub>La</sub> .kg <sub>ECAT</sub> <sup>-1</sup> | 12,4   | 10,6   | 1,2    |
| Remoção total de La                  | $Rem_T$             | %   | 92,5   | 79,1   | 8,90   |
| Consumo de ácido                     | C.Ac.               | g $H_2SO_4$ .g <sub>La</sub> <sup>-1</sup>        | 30     | 22     | 11     |

FONTE: A autora (2020)

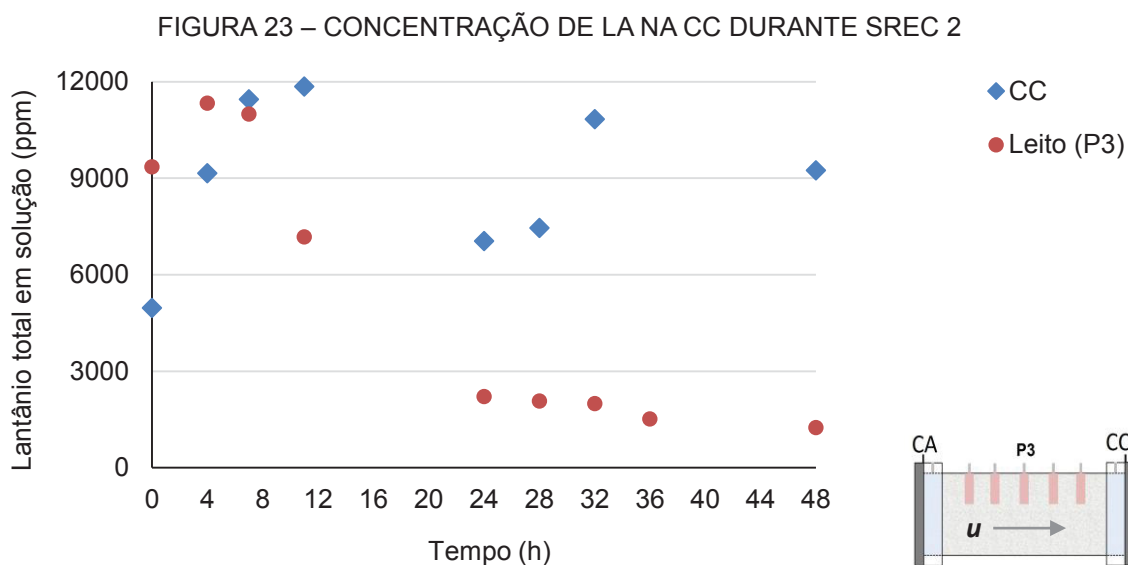
O potencial elétrico de 11 V e a concentração de eletrólito 1 mol.l<sup>-1</sup>, empregados no SREC 1, foram as mesmas condições capazes de remover 84 % do lantânio do ECAT 2 (MAIDEL, 2016), e que, neste caso, recuperaram cerca de 93 %, o que demonstra que o baixo teor de lantânio no ECAT 1 não deve prejudicar a remoção total. Entretanto, a vazão média resultante fez com que a concentração de lantânio em solução finalizasse mais baixa que no LIX1 e no SREC 2. No final deste experimento, foi constatada presença de depósito de cor ocre no catodo, com a solução da CC a 0,94 pH. A quantidade formada foi insuficiente para coleta e análise química.

Dadas as condições da CC, a composição do ECAT, a coloração do precipitado e de acordo com a ordem de redução dos possíveis elementos presentes – [TABELA 4](#) - é provável que o sobrepotencial no catodo tenha promovido redução de Fe<sup>+3</sup> a uma espécie insolúvel. Identificar sua composição química está além do escopo deste estudo, porém é importante constatar que as condições usadas favoreceram reações de redução e precipitação, o que promove gasto energético adicional. Isso também mostrou ser prejudicial ao transporte de lantânio, pois a solução resultante

do segundo dia apresentou concentração de 1996 ppm de La, em contraste ao primeiro dia, de 5765 ppm de La.

Com a intenção de reduzir a corrente elétrica gerada nos eletrodos, definiu-se o segundo potencial cuja corrente elétrica mensurada pela fonte elétrica fosse a mais baixa possível, de 0,01 A, que resultou em 2,2 V. Este experimento - SREC 2 - apresentou corrente média final 179 vezes inferior ao primeiro - SREC 1 – enquanto a remoção foi reduzida em 14,5 % e concentração de lantânio 63,5 % mais alta. Isso comprovou que é possível reduzir o consumo de corrente nos eletrodos obtendo boa remoção e concentração de lantânio.

Ainda sobre o SREC 2, a taxa de acúmulo na CC durante as primeiras 4 horas, foi de 1048 ppm.h<sup>-1</sup>. Embora esse valor de taxa tenha sido 8,3 % abaixo da taxa de lixiviação, os resultados finais de remoção total e concentração de lantânio foram 12 % e 14 % superiores a ela, respectivamente. Essa diferença pode ser explicada pelo comportamento da concentração dentro do sistema com o tempo, mostrado na FIGURA 23. Diferentemente da lixiviação (FIGURA 22), a concentração na CC manteve-se em valores acima de 6000 ppm nos tempos amostrados, mesmo com redução na força motriz devido à depleção no leito, representada por P3. O que indica que os fenômenos eletrocinéticos prevalecem com o decorrer do tempo, aumentando a capacidade de remoção, tal que as soluções finais recolhidas no primeiro e segundo dia de experimento tiveram concentração de lantânio de 5776 e 6343 ppm, respectivamente.



FONTE: A autora (2020)

Para investigar o efeito da concentração de ácido, o SREC 3 foi operado com eletrólito de  $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ , acidez que garantiu pH máximo de 4 dentro do sistema, evitando assim precipitação de alumínio, como visto em Maidel (2016, p. 30). Sob potencial elétrico igual ao do SREC 1, tal experimento resultou em corrente elétrica média 20 vezes inferior. Essa corrente resultante mostra que a concentração de ácido também interfere no consumo energético.

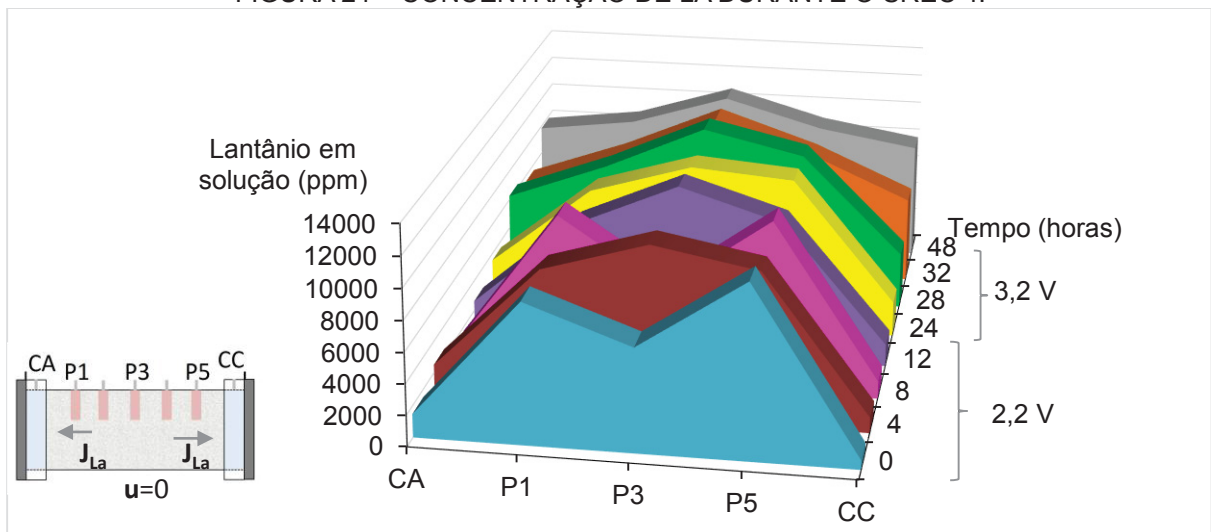
No SREC 3 a câmara catódica apresentou 3,8 pH no final do teste. Ao desmontá-la, foi nela encontrado precipitado pulverulento de cor branca. A presença de material sólido confere queda no gradiente de potencial que seria usado para o transporte iônico no leito. Como neste experimento a corrente elétrica média foi muito baixa, entende-se que a precipitação ocorreu por aumento do pH na câmara catódica, logo, deve-se usar condições mais ácidas de eletrólito para evitar essa formação. Em Silva *et al.* (2016) simula-se o equilíbrio de sistemas aquosos com Fe e Al na presença de ácido sulfúrico, no trabalho constata-se que a formação de sulfatos de Al com potencial de precipitação inicia em aproximadamente 2,5 pH, este valor foi então definido para determinação da concentração de ácido nos experimentos futuros (vide 5.3).

#### 5.2.3.2 Perfil de concentrações

A SREC 4 foi realizada com ECAT 1, eletrólito de  $1 \text{ mol.l}^{-1}$ , sem inclinação e sem fluxo hidráulico, para possibilitar a visualização do comportamento do lantânio dentro do leito sem a influência de fluxo hidráulico. A coleta de amostras nas câmaras e no leito foi realizada com análise química subsequente. Desta forma, é possível calcular a taxa de acúmulo nas câmaras e observar o perfil de concentrações no leito. Nas primeiras 12 h, o potencial elétrico de 2,2 V apresentou elevação de concentração em CA e CC no primeiro dia, mas ainda alcançaram apenas um quarto das concentrações do leito. Então, no segundo dia o potencial foi ajustado em mais 1 V, resultando em 3,2 V, aplicado das 24 às 48 horas. Os resultados estão ilustrados em forma de gráficos de área na FIGURA 24.



FIGURA 24 – CONCENTRAÇÃO DE LA DURANTE O SREC 4.



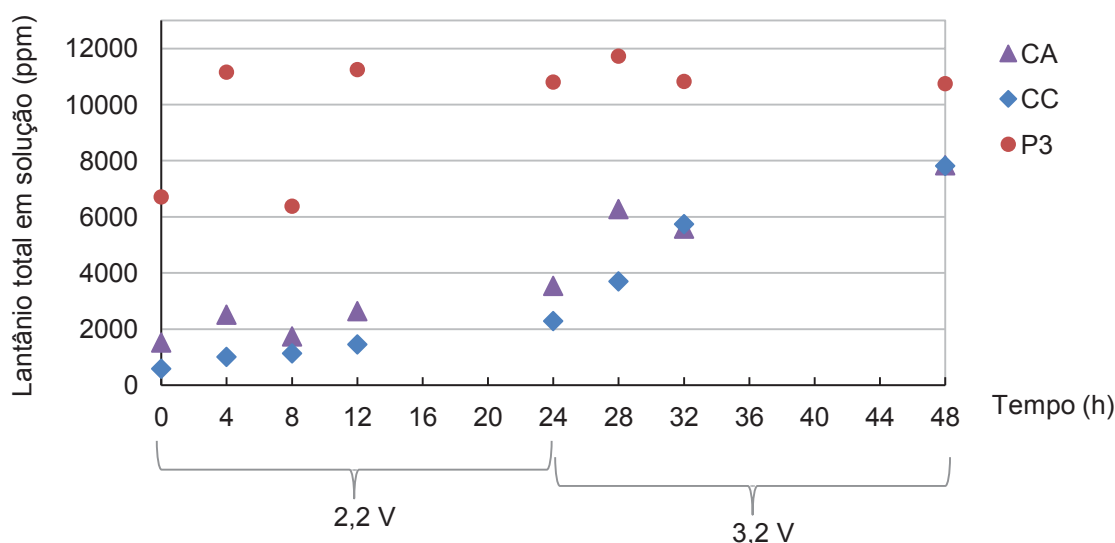
FONTE: A autora (2020).

No tempo 0 h, após 24 horas de repouso, ainda há gradiente de concentração axial no reator, visto que as câmaras não ultrapassaram 2000 ppm, enquanto a solução no leito excedia 6000 ppm (área azul). Nas primeiras 4 horas (área bordô) sob potencial de 2,2 V, percebe-se um aumento médio de 12 % nas concentrações de La no leito e de 66 % e 72 % na CA e na CC, respectivamente. Mas esta taxa não permaneceu nos intervalos amostrados em sequência, o que determinou a decisão de aumentar o potencial em 1 V.

É perceptível o aumento da taxa de acúmulo quando o potencial é ajustado de 2,2 para 3,2 V (entre as áreas amarela, 24 horas e verde, 28 h), tanto para o leito quanto para as câmaras. Ao final das 48 horas (área cinza), as concentrações no sistema atingem o máximo, com a CA e a CC finalizando em 81 e 77 % do valor de P3, respectivamente.

A FIGURA 25 mostra as concentrações nas câmaras em cada período entre amostragens. Neste gráfico fica mais visível o efeito do aumento do potencial elétrico no deslocamento de lantânio para as câmaras, principalmente quando eleva-se de 2,2 V para 3,2 V, a partir das 24 horas. Enquanto o ponto central aparenta sentir o efeito do campo elétrico apenas nas primeiras 12 horas.

FIGURA 25 - CONCENTRAÇÕES NAS CÂMARAS E EM P3 NO SREC 4

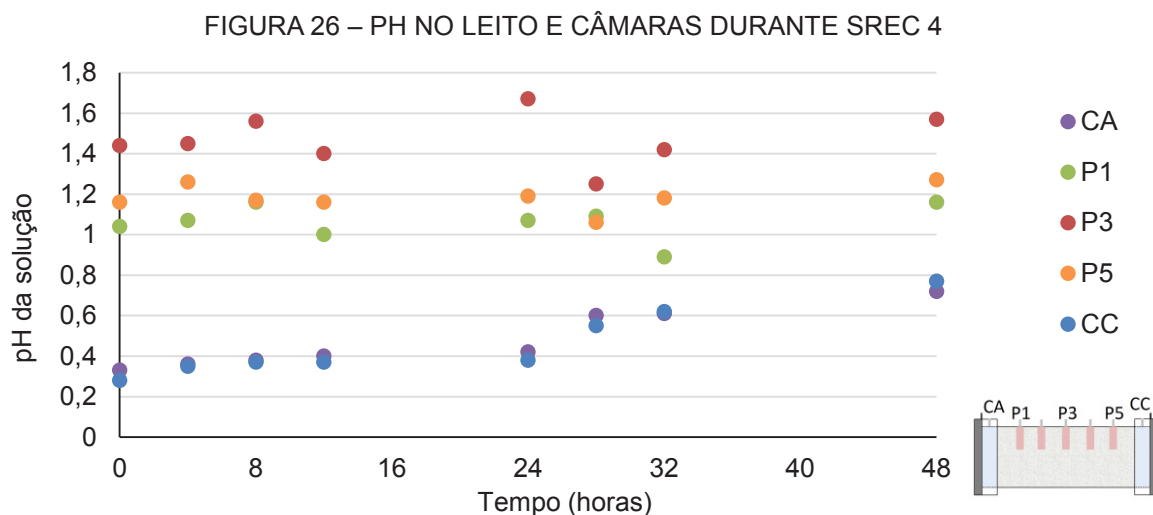


FONTE: A autora (2020)

Assim que o potencial elétrico foi acionado, em 2,2 V, as taxas de ambas as câmaras aumentaram, mas o campo elétrico não foi suficiente para manter o transporte de massa às câmaras, provavelmente devido à ação dos efeitos retardantes, gerando redução da taxa e até inversão da direção do fluxo em CA. Por isso, o potencial foi elevado a 3,2 V, então as taxas aumentaram 9 e 5 vezes na CA e na CC, respectivamente, entre 24 e 28 horas. Isso comprova o efeito do campo elétrico no transporte de lantânio no SREC, que poderia estar sendo mitigado ou ocultado nos experimentos anteriores devido ao fluxo de eletrólito.

Durante o repouso do SREC 4, o eletrólito apresentou aumento de pH de 0,4 a 1,4 no ponto central do leito (P3), em decorrência das reações de dessorção de metais pela troca iônica com o  $H^+$ . Como já mencionado, nesta faixa de pH, ânions e cátions de lantânio podem coexistir em solução ([FIGURA 19](#)). Portanto, entende-se que no sistema há íons deslocando-se em ambas as direções, sendo que na câmara catódica as possíveis espécies em solução existentes são  $La^{3+}$  e  $LaSO_4^+$  e, na anódica, o  $La(SO_4)_2^-$ . Isto explica porque os valores de concentração de lantânio nas câmaras tiveram mesma ordem de grandeza.

Após o acionamento de potencial, os pontos dentro do leito e nas câmaras foram continuamente tornando-se menos ácidos, [FIGURA 26](#), sendo este efeito muito tênue dentro do leito, impossibilitando a identificação do deslocamento da frente ácida.



FONTE: A autora (2020)

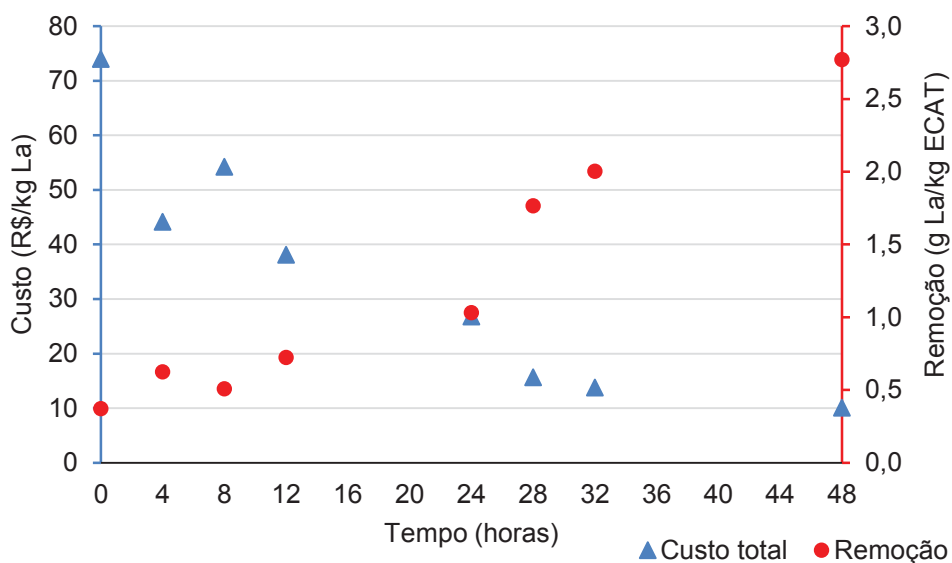
A CA não apresentou redução de pH, sendo que a baixa taxa de oxidação da água a  $H^+$ , vide item [3.5.2.1](#), com corrente elétrica média de 2 mA, foi insuficiente para impedir a redução de acidez gerada pelas reações de sorção, que apresentou efeito maior no momento em que o potencial foi elevado para 3,2 V.

Neste teste, a corrente elétrica média final apresentou mesma ordem de grandeza do SREC 2 e não foi constatada formação de precipitado visível após desmontagem do reator. Embora tenha apresentado remoção de apenas 2,77 g de La por kg de ECAT, ou 20,7 % do total, o baixo consumo de corrente elétrica e a concentração de La final nas duas câmaras instigam a análise de custos de operação, que será apresentada no tópico 5.2.4.

#### 5.2.4 Custos de operação - Testes

Os custos de operação referentes ao SREC 4 constituem a soma do consumo de ácido e de energia elétrica nos eletrodos, os cálculos são apresentados no APÊNDICE 4 e os resultados resumidos na FIGURA 27.

FIGURA 27 – CUSTO TOTAL E REMOÇÃO DE LA COM O TEMPO NO SREC 4

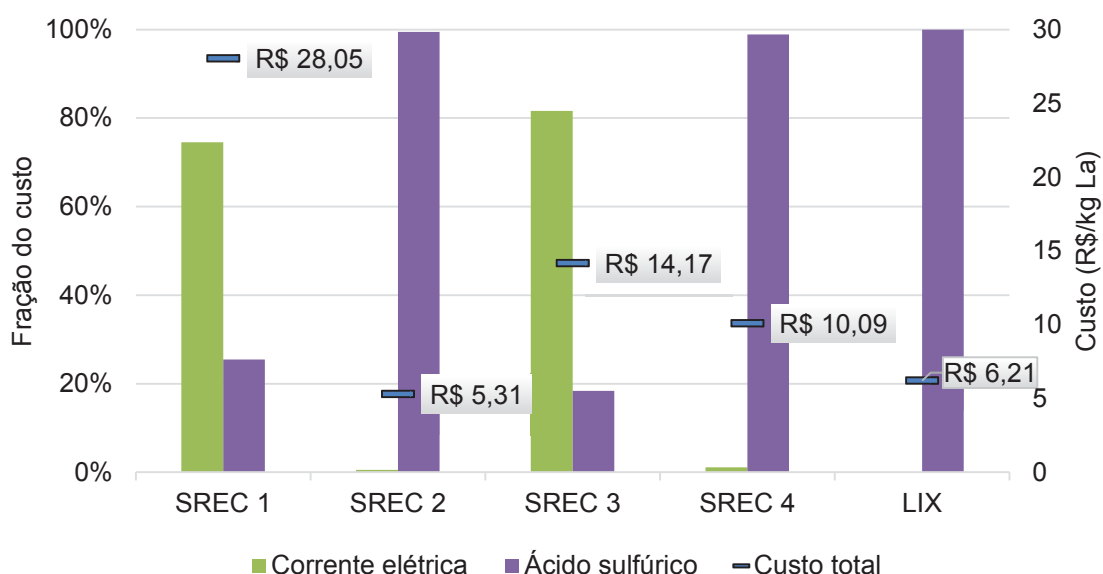


FONTE: A autora (2020)

No final do repouso (tempo 0) o custo total é de R\$ 74 por quilograma de lantânio retido nas câmaras (fração passível de ser retirada), o que representa 0,4 g de lantânio recuperado por quilograma de ECAT. Este custo é decorrente apenas do ácido no eletrólito. Uma vez acionado o potencial elétrico, mais lantânio transfere-se às câmaras alcançando a remoção máxima de 2,8 g de La por quilograma de ECAT às 48 horas e custo mínimo de R\$ 10 por quilograma de La, sendo a energia elétrica correspondente a 1,1 % deste valor.

A FIGURA 28 apresenta uma comparação de custos de operação para todos os testes com o ECAT 1: SREC 1 a 4 e lixiviação (LIX1). A ordenada direita é a soma total das despesas operacionais por quilograma de lantânio removido nas câmaras ou na solução final, apresentada por traços horizontais. A ordenada esquerda é a porcentagem que cada um dos fatores representa no custo, em barras verticais.

FIGURA 28 – COMPARATIVO DOS CUSTOS DOS EXPERIMENTOS DE SREC E LIX1



FONTE: A autora (2020)

Observando os resultados, pode-se constatar que a corrente elétrica foi o principal fator de custo, pois foi o majoritário nos dois testes mais dispendiosos: SREC 1 e 3, ambos sob ação de 11 V. Porém, uma vez que o sobrepotencial elétrico para as reações de eletrólise é reduzido, como ocorrido em SREC 2 e 4, este fator torna-se minoritário e o consumo de ácido pode ser controlado para reduzir o custo total.

Nos experimentos SREC 2 e SREC 4, o gasto com corrente elétrica representou 0,6 % e 1,1 % do total, respectivamente. O desempenho econômico do SREC 2 mostra que a remediação eletrocinética pode ser competitiva com a lixiviação. Já o SREC 4 apresentou concentração de lantânio nas câmaras 30 % maior do que o efluente da LIX1, mas não teve boa remoção devido à falta de troca de eletrólito, o que causou prejuízo ao seu desempenho econômico.

O SREC 1, mesmo atingindo a maior remoção (92,5 %), teve também o custo operacional mais elevado, ocasionado pelas taxas altas de reações de transferência de cargas nos eletrodos, decorrente do alto sobrepotencial aplicado.

O SREC 3, apesar da concentração de ácido mais baixa ( $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ ), resultou no segundo pior desempenho econômico, pois apresentou remoção também mínima (8,9 %) e o potencial elétrico de 11 V foi responsável por mais de 80 % do custo operacional.

O que pode-se induzir destes resultados é que, definindo-se as melhores condições para os mecanismos de transporte de lantânio com relação ao potencial

elétrico, acidez e fluxo de eletrólito, é possível desenvolver um SREC com desempenho melhor, com aplicação ou não de fluxo hidráulico. Pois nesse haverá fluxo de lantânio para ambos os sentidos, como mostrado pelo SREC 4, e baixo consumo de ácido, gerando reduzida quantidade de passivo ambiental. Foi essa a motivação principal para os experimentos mostrados no tópico 5.3.

### 5.3 REMEDIAÇÃO ELETROKINÉTICA

No item [5.2.3.1](#) constatou-se que o eletrólito deve ter suficiente acidez para que o SREC seja capaz de remover quantidade de lantânio superior à lixiviação ácida. No item [5.2.3.2](#) foi confirmado que a aplicação de potencial elétrico promove o transporte de lantânio para as câmaras. Já no tópico [5.2.4](#), mostrou-se que a magnitude do potencial elétrico e do consumo de ácido sulfúrico representam consideráveis custos operacionais. Para quantificar a influência dessas duas variáveis, definiu-se um planejamento experimental tipo PCC, para verificar o comportamento da concentração de lantânio em relação a elas e obtenção de correlações e superfícies resposta.

O escopo deste conjunto de experimentos é encontrar a região de trabalho onde os fenômenos eletrocinéticos possuem melhor desempenho. Para que seja possível propor um processo com alta concentração de lantânio na solução final, baixo consumo de eletrólito e de energia.

#### 5.3.1 Definição das condições experimentais

Com o objetivo de mitigar os efeitos da difusão axial sobre o transporte eletrocinético, neste conjunto de experimentos, o sistema permaneceu 48 horas em repouso prévio ao acionamento de potencial elétrico. Além disso, não aplicou-se gradiente hidráulico, ou seja, câmaras mantidas com mesmo nível de solução e sem fluxo ou substituição de eletrólito. Estas mudanças foram definidas para que a análise tivesse a menor interferência possível de fluxos de natureza não eletrocinética.

Para reduzir a interferência gerada pela formação de precipitado nos experimentos, foi determinada corrente máxima de 0,10 A, pois este foi o valor médio resultante em experimentos anteriores com ECAT 2 (MAIDEL, 2016), durante os quais não houve formação perceptível de precipitado. Então, de forma a definir o potencial elétrico que produz esta corrente com o ECAT 1, um SREC foi realizado com eletrólito

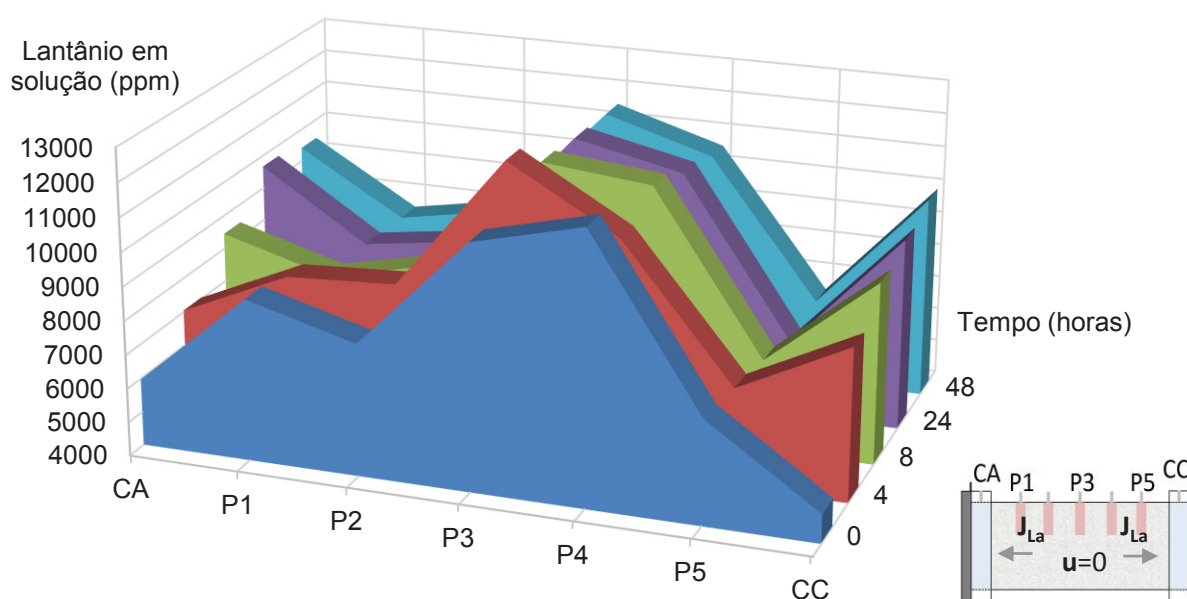
1 mol.l<sup>-1</sup> e o potencial reduzido a partir de 11 V, em etapas de 0,2 V, com pausas de alguns minutos para estabilização da corrente. A fonte elétrica indicou 0,10 A no potencial de 7,8 V, valor então estabelecido como limite máximo do planejamento experimental. O potencial mínimo do planejamento foi definido com relação ao SREC 4, de 3,2 V, que apresentou elevação no transporte de lantânio às câmaras e baixo consumo energético.

A concentração de eletrólito mínima foi determinada de forma que a solução do leito atingisse no máximo 2,5 pH, mensurado após 1 hora de mistura, para evitar precipitação nos poros do ECAT, principalmente de alumínio, como apresentado pelos diagramas de Eh-pH desenhados em Silva *et al.* (2016); a concentração obtida para essa condição foi de 0,3 mol.l<sup>-1</sup>. O ponto central foi definido em 1 mol.l<sup>-1</sup> e as demais condições calculadas para o planejamento com base nestes dois valores.

### 5.3.2 Resultados dos experimentos do PCC

A maioria dos experimentos desta fase manifestaram comportamento similar na concentração de lantânio das duas câmaras: aumento acentuado entre as amostragens de 0, 4 e 8 horas, com máxima concentração às 48 horas. A FIGURA 29 ilustra este comportamento, usando como exemplo o SREC 9 (3,2 V, 1 mol.l<sup>-1</sup>), os demais perfis estão disponíveis para consulta no APÊNDICE 5.

FIGURA 29 – CONCENTRAÇÃO DE LA EM SOLUÇÃO NO SREC 9.



FONTE: A Autora (2020)

Pode-se perceber que o potencial elétrico de 3,2 V, associado ao eletrólito de 1 mol.l<sup>-1</sup> foi capaz de manter as concentrações nas câmaras mais altas que nas respectivas extremidades do leito, P1 e P5, após 8 horas sob ação de campo elétrico e assim permaneceram até o final do experimento.

Dentro do sistema, atuam sobre os íons as forças de campo elétrico, retardadas pelo efeito eletrostático e ainda pela difusão em sentido contrário gerada devido aos gradientes de concentração. A melhor condição será aquela capaz de reter maior massa de La nas câmaras, apesar destes efeitos agindo em sentido oposto, aliado a baixo consumo energético. A TABELA 12 apresenta alguns resultados: as concentrações finais de lantânio em CA e CC e a corrente elétrica média medida pela fonte elétrica ( $I_{med}$ ).

TABELA 12 – RESULTADOS DOS EXPERIMENTOS DO PCC

| SREC | Fatores        |  | Variáveis resposta  |                     |                    |
|------|----------------|--|---------------------|---------------------|--------------------|
|      | $\Delta E$ (V) | $c_{H_2SO_4}^{ele}$ (mol.l <sup>-1</sup> ) | $C^{CA}$ 48 h (ppm) | $C^{CC}$ 48 h (ppm) | $I_{med}$ (Ampère) |
| 5    | 3,9            | 0,5  | 4040                | 3884                | 0,02               |
| 6    | 7,1            | 0,5  | 6614                | 6509                | 0,05               |
| 7    | 3,9            | 1,5  | 11792               | 9711                | 0,04               |
| 8    | 7,1            | 1,5  | 9019                | 10497               | 0,18               |
| 9    | 3,2            | 1,0  | 9669                | 9961                | 0,02               |
| 10   | 7,8            | 1,0  | 9512                | 9628                | 0,11               |
| 11   | 5,5            | 0,3  | 3768                | 4528                | 0,02               |
| 12   | 5,5            | 1,7  | 10612               | 9909                | 0,11               |
| 13   | 5,5            | 1,0  | 7896                | 7320                | 0,07               |
| 14   | 5,5            | 1,0  | 7206                | 6219                | 0,06               |
| 15   | 5,5            | 1,0  | 7616                | 6143                | 0,08               |

FONTE: A Autora (2020)

Comparando os resultados, constata-se que o fator que produz a resposta mais elevada na concentração final é a concentração de ácido no eletrólito ( $c_{H_2SO_4}^{ele}$ ). Mas cabe notar que com 0,5 mol.l<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (SREC 5 e SREC 6) obtiveram-se diferenças de mais de 60 % entre as concentrações finais de 3,9 para 7,1 V, além disso, eletrólitos acima de 1,5 mol.l<sup>-1</sup> não aparentam causar resposta expressiva nessa variável, considerando o desvio médio estimado do método, de 5,9 %. Para quantificar



a relevância destes fatores na concentração final de lantânio, foi realizada análise de variância que será apresentada no tópico 5.3.3.

As concentrações de lantânio no final dos experimentos em ambas as câmaras manifestaram valores com mesma ordem de grandeza, o que indica a presença de lantânio tanto em forma aniônica quanto catiônica para as condições aplicadas e, portanto, movimentação de espécies do elemento em ambas as direções no eixo axial do leito, fenômeno que não é possível de ser observado nos testes com fluxo hidráulico.

Como o período de 0 a 8 horas apresentou maior migração para a maior parte dos experimentos; por isso, na TABELA 13 são apresentados os valores dos demais critérios de desempenho durante este período. Percebe-se que o SREC 9, cujo potencial elétrico foi mínimo, atingiu remoção correspondente a 96 % da remoção máxima obtida com o SREC 7, mas com gasto energético e de ácido 59 % e 32 % inferiores a ele, respectivamente. E assim, a SREC 9 foi a condição energeticamente mais eficiente, com remoção de 22,3 % do La em 8 horas, e a terceira menor consumidora de reagente entre as investigadas.

TABELA 13 – DESEMPENHO DOS EXPERIMENTOS DE SREC ATÉ 8 H

| SREC     | E<br>(V)   | $C_{H_2SO_4}^{ele}$<br>(mol.l <sup>-1</sup> ) | $C^{CA}$<br>(ppm) | $C^{CC}$    | Rem <sub>s</sub><br>(g La/kg ECAT) | C.E.<br>(Wh/g La) | C.Ac.<br>(g H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / g La) |
|----------|------------|---|-------------------|-------------|------------------------------------|-------------------|--|
| 5        | 3,9        | 0,5   | 2291              | 2373        | 0,77                               | 1,08              | 69   |
| 6        | 7,1        | 0,5   | 4896              | 5508        | 1,71                               | 2,81              | 32   |
| <b>7</b> | <b>3,9</b> | <b>1,5</b>                                    | <b>9723</b>       | <b>9158</b> | <b>3,10</b>                        | <b>0,74</b>       | <b>50</b>  |
| 8        | 7,1        | 1,5   | 8417              | 8733        | 2,85                               | 6,16              | 51   |
| <b>9</b> | <b>3,2</b> | <b>1,0</b>                                    | <b>8454</b>       | <b>9366</b> | <b>2,99</b>                        | <b>0,30</b>       | <b>34</b>  |
| 10       | 7,8        | 1,0   | 8603              | 7393        | 2,47                               | 4,33              | 40   |
| 11       | 5,5        | 0,3   | 2962              | 3166        | 1,01                               | 1,48              | 31   |
| 12       | 5,5        | 1,7   | 9201              | 8528        | 2,99                               | 2,73              | 58   |
| 13       | 5,5        | 1,0   | 5419              | 6266        | 1,93                               | 2,54              | 55   |
| 14       | 5,5        | 1,0   | 5842              | 5842        | 1,90                               | 2,41              | 55   |
| 15       | 5,5        | 1,0   | 6426              | 6896        | 2,16                               | 2,86              | 50   |

FONTE: A Autora (2020)

A remoção de lantânio e o consumo de ácido tiveram desempenho inferior aos testes nesse conjunto de experimentos, isso deve-se ao fato de não aplicar-se fluxo

hidráulico ou troca de solução, de modo a remover mecanicamente o lantânio das câmaras e possibilitar mais fluxo de massa. Porém, como já mencionado, este planejamento foi realizado de forma a isolar ao máximo possível os fenômenos eletrocinéticos dos demais fenômenos, o que não seria possível caso houvesse troca de solução.

Eletrólitos de concentração 1,5 ou 1,7 mol.l<sup>-1</sup> não apresentaram vantagens de desempenho de remoção. Os resultados mostram que mesmo o potencial elétrico de menor intensidade (3,2 V) aliado à acidez mediana utilizada (1 mol.l<sup>-1</sup>) é capaz de mobilizar as espécies de lantânio carregadas e mantê-las nas câmaras. Em tal experimento – SREC 9 - a remoção de lantânio às 8 horas atingiu 91 % da sua remoção final, às 48 horas, enquanto o consumo de energia elétrica nesse período correspondeu a apenas 17 % do final.

Os experimentos SREC 6, 8 10 e 11 apresentaram pH final na CC acima de 3,5. Na desmontagem do sistema percebeu-se início de formação de precipitado branco na superfície do catodo nos experimentos SREC 6 e 10, FIGURA 30. Constata-se então que esta deposição ocorre sob altos potenciais aplicados, sendo a acidez do eletrólito insuficiente para impedir a precipitação durante o tempo de experimento.

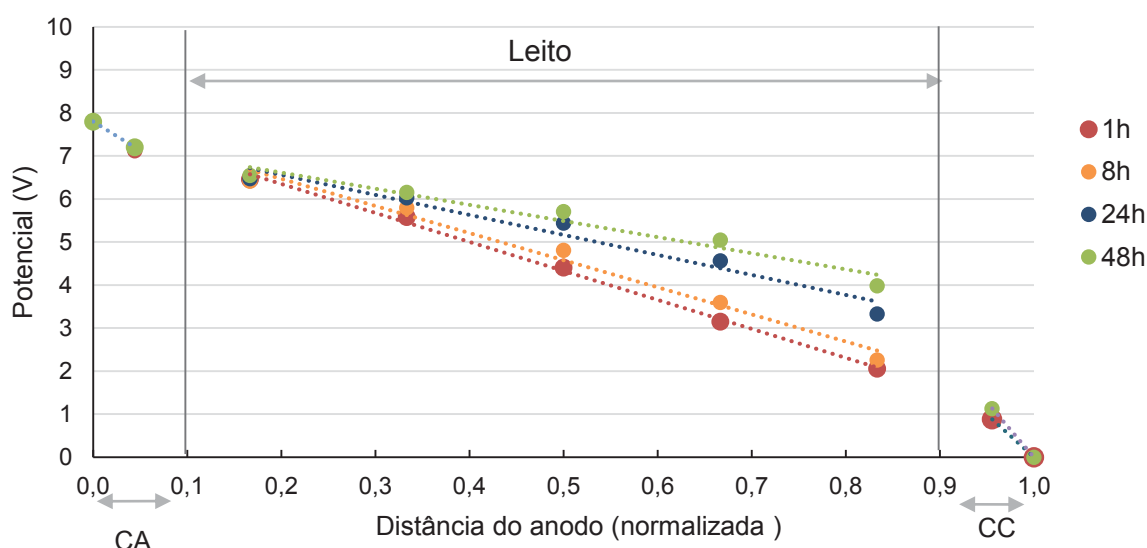
FIGURA 30– PRECIPITADO FORMADO NO CATODO DO SREC 10



FONTE: A autora (2020)

Este precipitado teve pouca ação perceptível sobre o potencial elétrico, como pode-se observar no exemplo da FIGURA 31, que mostra os resultados medidos nos pontos do reator em relação ao catodo. Pois, entre 1 e 48 horas, o potencial medido dentro da CC aumentou 0,25 V, que representa apenas 3,2 % do aplicado, de 7,8 V.

FIGURA 31 – POTENCIAL ELÉTRICO MEDIDO COM O TEMPO NO SREC 10



FONTE: A autora (2020)

A inclinação das retas dentro do leito representa o campo elétrico atuante nele; percebe-se que este campo foi reduzido em função do tempo, isso deve-se à corrente elétrica formada pela movimentação de espécies carregadas (íons) em resposta ao próprio campo. Como a disponibilidade de íons no leito não é infinita, à medida que estes saem do leito, a condutividade elétrica da solução é reduzida e consequentemente sua resistência elétrica aumenta.

Percebe-se que com o tempo de experimento a diferença de potencial elétrico aumentou entre a CC e o ponto mais próximo a ela (P5), que corresponde à junção entre o leito e câmara catódica. Indicando alto fluxo de cátions em direção à CC. Enquanto os valores medidos em CA e P1 quase não se alteraram, sugerindo menor mobilidade dos ânions. A TABELA 14 apresenta os valores de campo elétrico iniciais e finais na região do leito e a porcentagem de redução resultante.

TABELA 14 – DIFERENÇA DE POTENCIAL ELÉTRICO NO LEITO DURANTE SREC

| SREC  | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    | 10   | 12   | 13   | 14   | 15   |
|---|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $\Delta E$ (V)  | 3,9  | 7,1  | 3,9  | 7,1  | 3,2  | 7,8  | 5,5  | 5,5  | 5,5  | 5,5  |
| $c_{H_2SO_4}^{ele}$ (mol.l <sup>-1</sup> )                          | 0,5  | 0,5  | 1,5  | 1,5  | 1    | 1    | 1,7  | 1    | 1    | 1    |
| $\frac{\Delta E^o}{\Delta x} \left( \frac{V}{m} \right)$ – no leito | 9,56 | 26,7 | 11,7 | 31,0 | 6,91 | 38,9 | 22,4 | 22,5 | 20,8 | 19,4 |
| $\frac{\Delta E^f}{\Delta x} \left( \frac{V}{m} \right)$ – no leito | 7,99 | 21,3 | 10,9 | 17,0 | 6,13 | 22,3 | 10,6 | 19,5 | 16,8 | 17,8 |
| Redução $\Delta E / \Delta x$ (%)                                   | 16,4 | 25,2 | 6,99 | 82,0 | 12,5 | 75,0 | 108  | 15,8 | 23,6 | 9,42 |

FONTE: A autora (2020)

Estes resultados denotam que o gradiente de potencial atuante no leito, mobilizador das espécies, é dependente tanto da concentração de ácido quanto do potencial elétrico aplicado. Pois, como já dito, a acidez do eletrólito auxilia a dessorção de íons, gerando transportadores de carga livres que movem-se sob a ação do potencial. Sendo assim, quanto mais severas as condições aplicadas de acidez e potencial elétrico, mais cargas serão movimentadas e mais rapidamente a diferença de potencial será reduzida.

Além do lantânio, há no meio outras espécies que podem carregar carga, atuando como competidoras do campo elétrico. Isso fica perceptível comparando-se os experimentos SREC 7 e 8, por exemplo, que apresentaram diferença de concentrações de lantânio em CC de 8 % – TABELA [12](#) – mas 75 % de diferença na queda de campo elétrico no leito, provavelmente devido ao transporte de outras espécies iônicas.

### 5.3.3 Análise de variância

As análises de variância (ANOVA) foram realizadas no software STATISTICA10®, pelo método dos mínimos quadrados. As variáveis resposta escolhidas foram: as concentrações finais nas câmaras anódica e catódica e a corrente elétrica média consumida pela transferência de cargas na superfície dos eletrodos. As tabelas de ANOVA e gráficos de análise de resíduos são apresentados no APÊNDICE 6. As correlações fornecidas pela análise estatística foram:

a) Concentração final na CA ( $\alpha=5\%$ ):

$$C^{CA}(ppm) = 7573 + 878A^2 + 2480B - 1337AB; R_{aj}^2 = 0,9743 \quad (34)$$

b) Concentração final CC na ( $\alpha=5\%$ ):

$$C^{CC}(ppm) = 6560 + 1403A^2 + 2178B; R_{aj}^2 = 0,8287 \quad (35)$$

c) Corrente elétrica média ( $\alpha=5\%$ ):

$$I_{med}(mA) = 70 + 35A + 37B + 28AB; R_{aj}^2 = 0,95017 \quad (36)$$

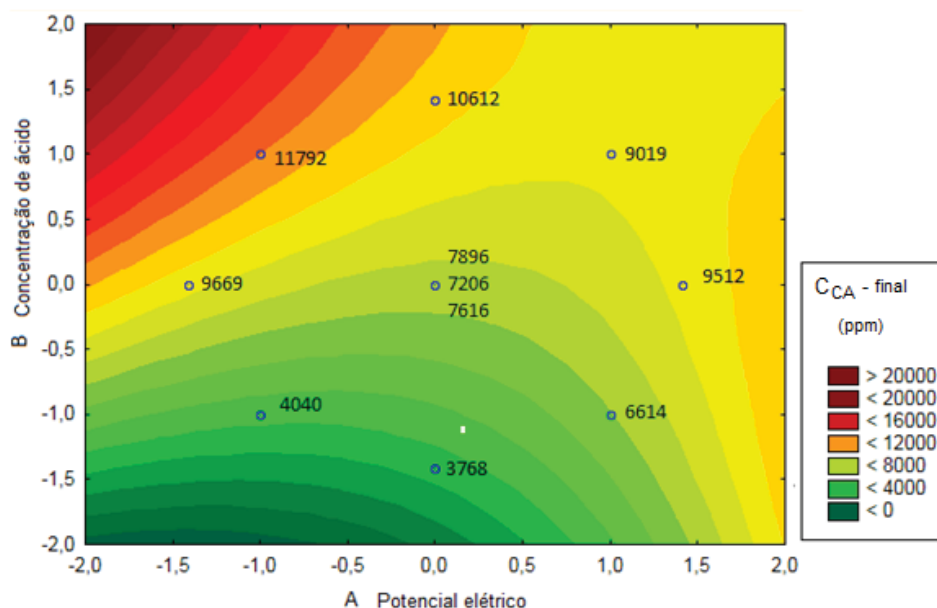
Lembrando que A é o potencial elétrico e B a concentração do eletrólito, ambas codificadas nos valores -1 a +1, conforme a [TABELA 8](#).

Quanto às concentrações nas câmaras, a análise apresentou comportamento linear e positivo em relação à concentração de ácido (B) e quadrático em relação ao potencial elétrico ( $A^2$ ) e para a CA o efeito de interação entre os fatores (AB) também foi significativo. A corrente média apresentou comportamento linear de ambos os fatores, com efeitos similares entre eles e ainda com o efeito de interação.

Os gráficos de superfície ajustados permitem a visualização do comportamento das variáveis resposta. Na superfície 2D, as curvas de nível apontam regiões de máximo e/ou ao mínimo e superfícies 3D ilustram a inclinação da superfície. As regiões das extremidades destes gráficos mostram resultados referentes a condições fora dos limites do planejamento e devem ser examinadas com cautela, pois nestas extrapolações ocorrem fenômenos não considerados no modelo, por exemplo, alterações bruscas de pH, dessorção e formação de espécies concorrentes.

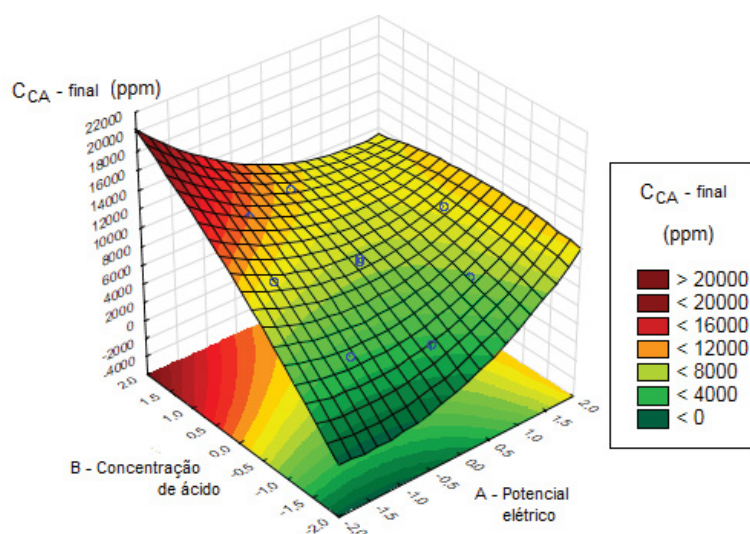
Na FIGURA 32, observa-se o comportamento da concentração de lantânio na CA pelas curvas de nível, enquanto a FIGURA 33 apresenta a superfície do modelo ajustado. De acordo com este modelo, a melhor região de trabalho está compreendida em B igual ou acima de 0 (concentrações acima de 1 mol.l<sup>-1</sup>), exceto na região central (0, 0). Sendo o experimento de menor potencial elétrico ( $-\sqrt{2}$ , 0), ou (3,2 V, 1 mol.l<sup>-1</sup>) com resultado estatisticamente igual ao de maior ( $+\sqrt{2}$ , 0), ou (7,8 V, 1 mol.l<sup>-1</sup>).

FIGURA 32 – GRÁFICO DA SUPERFÍCIE 2D AJUSTADA PARA CONCENTRAÇÃO NA CA



FONTE: A autora (2020)

FIGURA 33 – GRÁFICO DA SUPERFÍCIE 3D AJUSTADA PARA CONCENTRAÇÃO NA CA

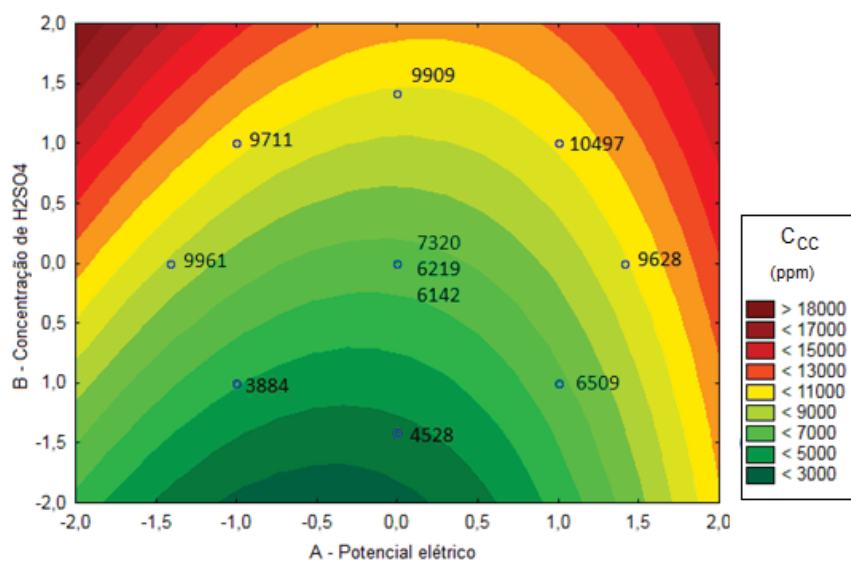


FONTE: A autora (2020)

Da mesma forma, a FIGURA 34 mostra as curvas de nível e a FIGURA 35, a superfície do modelo da  $C^{CC}$ , onde observa-se um eixo quase simétrico em relação à variável A, o que comprova o resultado similar entre os potenciais elétricos mais altos e mais baixos em ambientes de concentração acima de  $1 \text{ mol.l}^{-1}$ . Em acidez mais baixa, a amplitude do potencial elétrico tem também maior relevância.

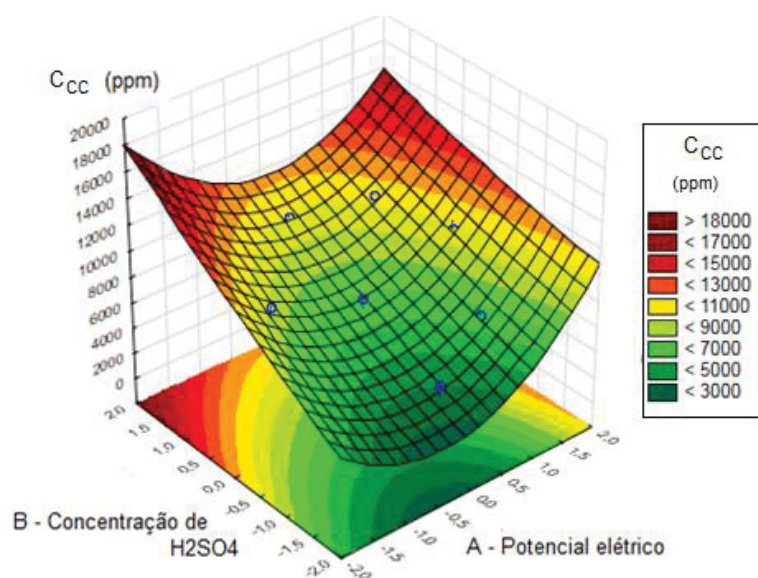


FIGURA 34 – GRAFICO DA SUPERFÍCIE 2D AJUSTADA PARA CONCENTRAÇÃO NA CC



FONTE: A autora (2020)

FIGURA 35 – GRÁFICO DA SUPERFÍCIE 3D AJUSTADA PARA CONCENTRAÇÃO NA CC

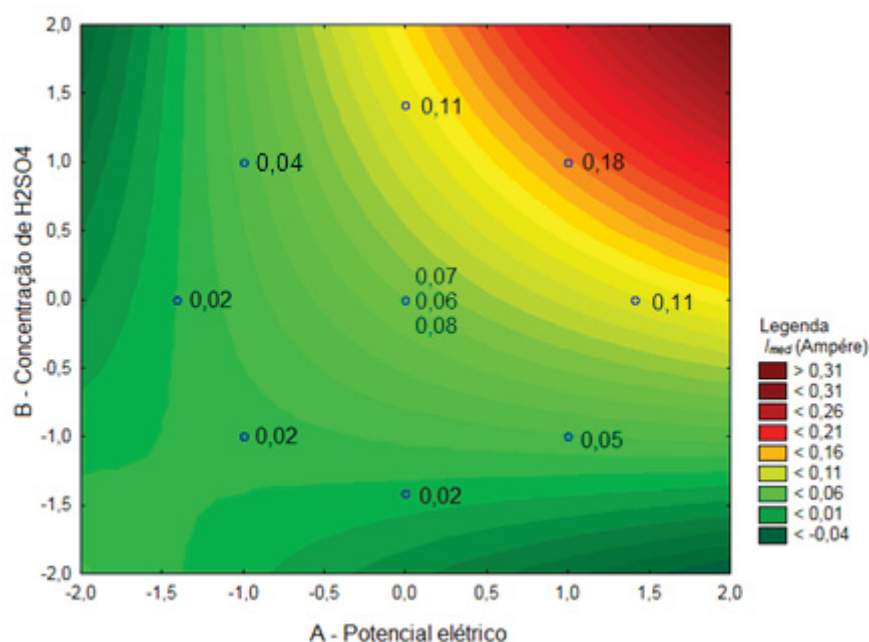


FONTE: A Autora (2020)

Destes resultados, pode-se entender que a remoção do lantânio da superfície do ECAT para a solução é promovida principalmente pela concentração de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , similar ao que ocorre em processos de lixiviação ácida. O campo elétrico, porém, atua como promotor do transporte eletrocinético do lantânio do leito às câmaras. O efeito dessa variável pode ser verificado principalmente na região de baixa concentração de eletrólito dos gráficos.

O ajuste dos dados de corrente elétrica média obtida representa o quanto foi possível controlar a taxa de reações paralelas nos eletrodos para cada conjunto de condições. Como o desenvolvimento destas reações representa consumo energético, é desejável o mínimo de corrente elétrica possível, mas que seja capaz de gerar  $H^+$  suficiente para manter as condições de pH do processo de modo a evitar precipitação. A FIGURA 36 ilustra como as duas variáveis possuem ação similar entre si sobre essa resposta e mostra uma zona de alto consumo de corrente elétrica, compreendida na região de condições mais severas  $\{(\sqrt{2}, 0); (0, \sqrt{2}); (1, 1)\}$  (regiões amarela e vermelha), enquanto na região diagonal contrária (região verde) tem menores valores e menor variação entre os pontos. Esse comportamento fornece flexibilidade à operação, permitindo-se ajustar uma das variáveis a um valor mais alto, sem tantos prejuízos quanto ao consumo energético.

FIGURA 36 - GRÁFICO DA SUPERFÍCIE 2D AJUSTADA PARA A CORRENTE ELÉTRICA MÉDIA

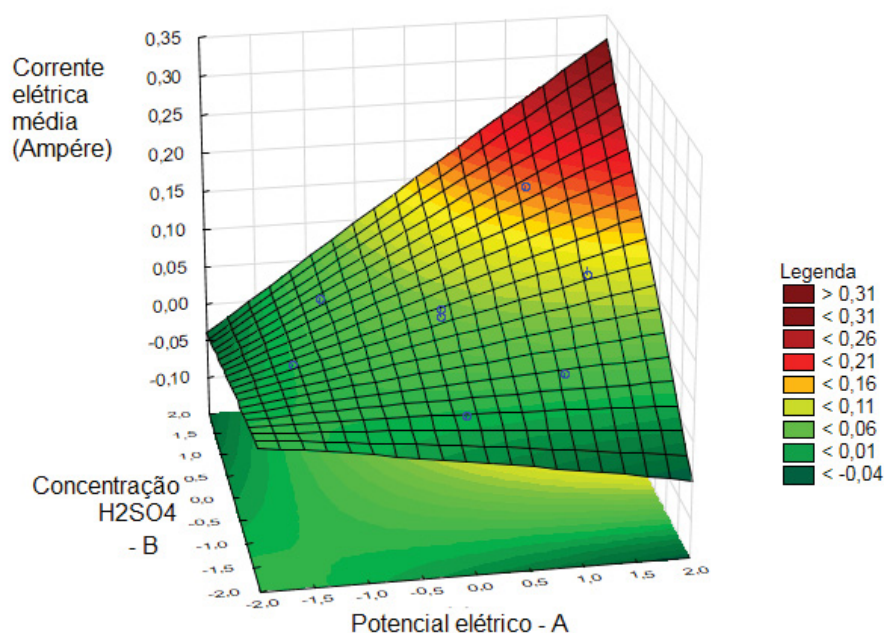


FONTE: A autora (2020)

O gráfico 3D da FIGURA 37 mostra a diferença de inclinação nas regiões citadas e também a formação de um eixo de simetria passando por  $(-1, -1)$  e  $(1, 1)$ .



FIGURA 37 - GRÁFICO DA SUPERFÍCIE 3D AJUSTADA PARA A CORRENTE ELÉTRICA MÉDIA



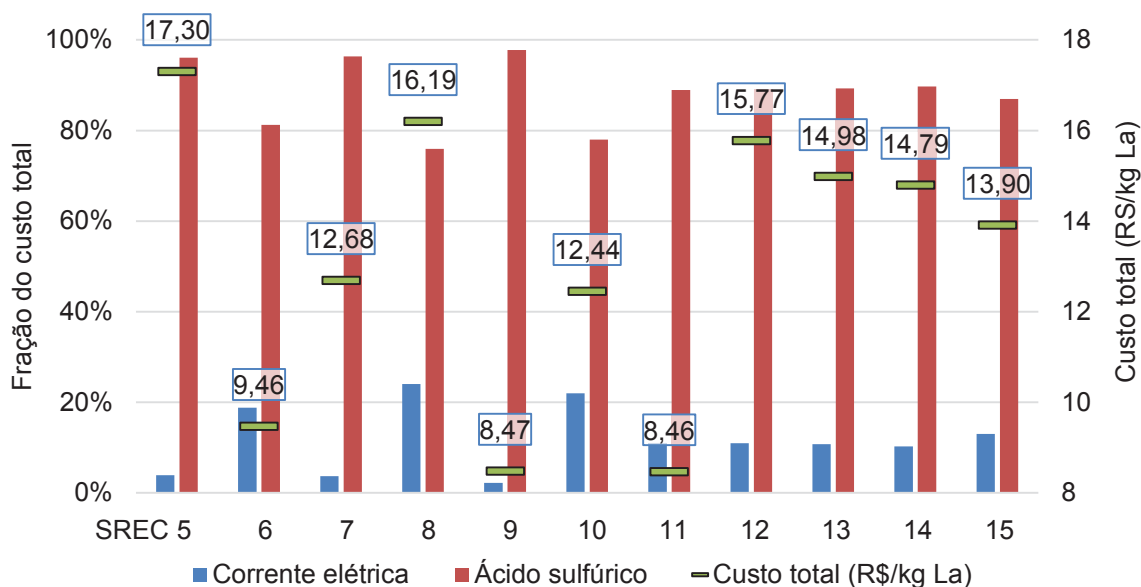
FONTE: A autora (2020)

Em suma, o que determina a concentração final, ou de equilíbrio eletroquímico do lantânio dentro do sistema é a concentração do eletrólito, sendo que os valores mais baixos de potencial aplicado neste conjunto de experimentos foram capazes de mobilizar as espécies a concentrações de La similares aos mais altos. Porém, se for necessário operar em condições de baixa acidez, é possível aumentar a concentração final nas câmaras através do controle do potencial elétrico e, conseqüentemente, do consumo energético.

#### 5.3.4 Custos de operação - PCC

Assim como nos testes preliminares, foi realizada uma análise de custos para os experimentos do PCC, em cada tempo amostrado. Entre os períodos amostrados, os melhores resultados em desempenho econômico decorreram às 8 horas de operação e estão resumidos na FIGURA 38.

FIGURA 38 – CUSTOS DE OPERAÇÃO DE EXPERIMENTOS DO PCC EM 8 H.



FONTE: A autora (2020).

Na FIGURA 38, pode-se observar que todos os experimentos apresentaram gastos com ácido acima de 75 % e os que tiveram melhor desempenho econômico foram o SREC 9 ( $1 \text{ mol.l}^{-1}$  e 3,2 V) e o SREC 11 ( $0,3 \text{ mol.l}^{-1}$  e 5,5 V), com custo de R\$ 8,47 e R\$ 8,46 por quilograma de lantânio removido, respectivamente. Apesar dos valores similares, deve-se perceber que o SREC 9 removeu 3 vezes mais lantânio que o SREC 11 durante o período analisado (TABELA 13). Sendo assim, é interessante utilizar as condições do SREC 11 quando deseja-se operar com eletrólito de menor acidez, contanto que disponha-se de maior tempo de tratamento para aumentar a remoção e haja menor exigência em relação a concentração final que, mesmo após as 48 horas de tratamento, atingiu menos de 5 mil ppm.

Experimentos com eletrólito de acidez acima de  $1 \text{ mol.l}^{-1}$  não apresentaram vantagem econômica frente aos demais, visto que a capacidade de remoção do elemento não foi suficientemente maior para aumento de desempenho.

Embora o desempenho econômico seja inferior aos atingidos nos testes com fluxo hidráulico, os resultados revelam as condições que promovem menor consumo dos principais geradores de custo do processo. Para aumentar a remoção e reduzir custos, pode-se aplicar essas condições aliadas ao manejo do eletrólito, como exemplos:

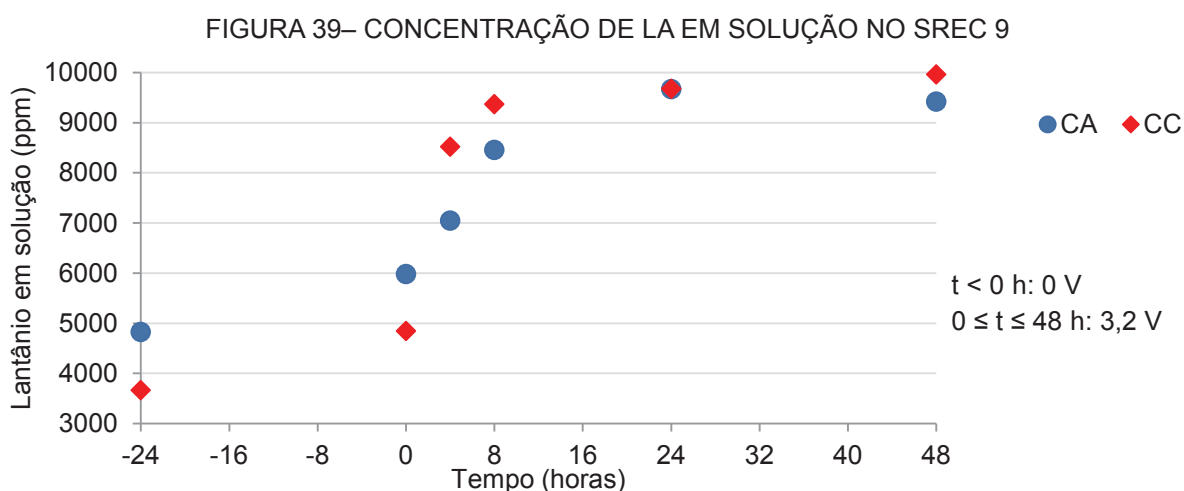
- Fluxo hidráulico, com inclinação do sistema ou diferença de nível entre as câmaras – neste caso, a taxa de lantânio em direção à uma das câmaras será reduzida pela ação oposta do fluxo hidráulico.

- b) Troca de solução das câmaras em intervalos definidos, entre 4 e 24 horas – neste caso, deve-se otimizar a frequência de troca e a concentração desejada nas câmaras de acordo com o ECAT.
- c) Alimentação de eletrólito contínua no centro do leito (equivalente a P3), concomitante à extração de solução das câmaras – neste caso, pode-se também otimizar o fluxo hidráulico dentro do sistema e obter solução final com menor variação de concentração.

Além disso, o desempenho e o tempo de tratamento podem ser aprimorados definindo-se outras disposições de sistema, como otimização da distância entre eletrodos, inclusão de membranas de troca iônica para purificação da solução, eletrodos com maior sobrepotencial para as reações de hidrólise, entre outros.

### 5.3.5 Melhor condição

Na FIGURA 39 está apresentada a concentração das câmaras em função do tempo no SREC 9. Pode-se ver aumento no acúmulo de ambas as câmaras de 0 a 8 horas, em comparação ao período de repouso (tempo menor que 0) e ao período após 8 horas.



FONTE: A autora (2020)

No tempo 0, após 48 horas em repouso, a CA e a CC atingiram 50 e 40 %, respectivamente, da concentração máxima do leito. Mas em 8 horas sob ação de diferença de potencial, atingiram 72 e 80 % deste valor. A TABELA 15 quantifica as taxas de acúmulo de lantânio nas câmaras entre os períodos amostrados, de onde pode-se confirmar que a taxa da CA duplicou nas primeiras 4 horas após acionamento

do potencial e triplicou até as 8 horas, enquanto na CC o aumento foi de 9 vezes nas primeiras 4 horas.

TABELA 15 – TAXAS DE ACÚMULO NAS CÂMARAS NO SREC 9

| Período   | $\frac{\Delta C^{CA}}{\Delta t}$ (ppm.h <sup>-1</sup> ) | $\frac{\Delta C^{CC}}{\Delta t}$ (ppm.h <sup>-1</sup> ) |
|-----------|---|---|
| Repouso   | 125   | 101   |
| 0 a 4 h   | 266   | 919   |
| 4 a 8 h   | 352   | 212   |
| 8 a 24 h  | 76  | 19  |
| 24 a 48 h | -10   | 12  |

FONTE: A autora (2020)

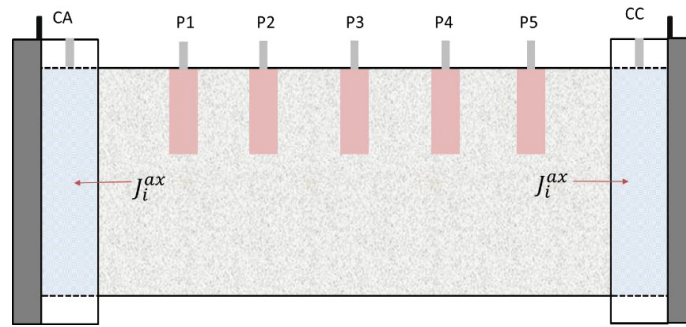
Os dados de taxa mostram que os fenômenos eletrocinéticos são determinantes nas primeiras 8 horas sob ação de campo elétrico, após isso, o sistema tende ao equilíbrio, com fluxo reduzido, além deste ser o período que os resultados de desempenho econômico foram os melhores.

Nos itens subsequentes serão estimados coeficientes envolvidos nos fenômenos de transporte deste experimento, para possibilitar futuras comparações com outros lotes de ECAT e materiais assim como servir de orientação para simulações do comportamento em diferentes escalas.

#### 5.3.5.1 Transporte de massa no repouso

O transporte de massa de lantânio no repouso foi analisada no período em que o reator encontrava-se sem ação de campo elétrico e com as câmaras cheias, desta forma, enquanto o lantânio transfere-se do ECAT à solução livre no leito, ocorre geração de gradiente de concentração em relação às câmaras, provocando transporte, principalmente no eixo axial. A FIGURA 40 ilustra o sistema experimental com a representação dos respectivos fluxos axiais das espécies do leito para as câmaras.

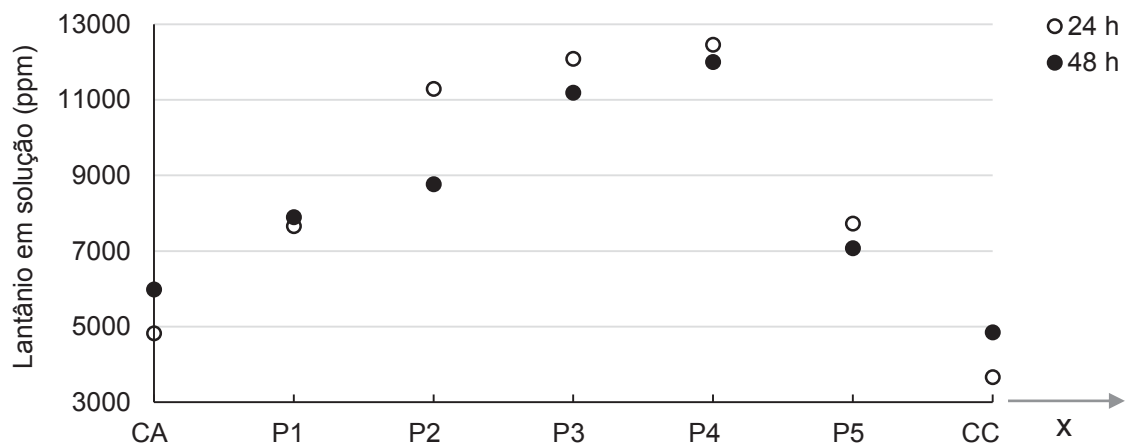
FIGURA 40 - DESENHO DO SREC COM FLUXOS AXIAIS



FONTE: A autora (2020)

A FIGURA 41 mostra o perfil da concentração de lantânio em solução no SREC 9 durante 24 e 48 horas em repouso, quando as reações de dessorção de La já alcançaram estado de equilíbrio (vide [5.2.1](#)). A concentração do leito atinge valor máximo no ponto P4, onde as condições superaram 12 mil ppm, a 1,1 pH.

FIGURA 41 – PERFIL DE LA NO ELETROLITO EM REPOUSO SREC 9



FONTE: A autora (2020)

Um reator ideal deve ter o perfil de concentrações simétrico em P3, entre as porções anódica e catódica. Porém, como visto, isso não acontece no reator experimental devido às condições de montagem manual. Durante a montagem o reator permanece na vertical, o que deve favorecer o aumento de concentração em sua porção inferior (catódica, neste caso).

Assumindo que todo o lantânio acumulado na câmara provém de um fluxo axial ( $J^{ax}$ ) vindo da região do leito vizinha, o acúmulo de massa para dada câmara  $n$ , será:

$$\frac{dm^n}{dt} = A_{st} l \frac{dC^n}{dt} \quad (37)$$

E para o leito:

$$\frac{dm^{leito}}{dt} = A_{st} dx \frac{dC}{dt} = A_{st} dx \frac{d(J^{ax})}{dx} \quad (38)$$

Sendo  $A_{st}$  a área da seção transversal ao fluxo,  $l$  a espessura da câmara e  $dx$  o comprimento de leito de onde é proveniente a massa transferida. Se o fluxo axial ( $J^{ax}$ ) for constante em  $x$ , ele pode ser representado por um coeficiente de transferência de massa médio na direção axial  $k_{ax}$ :

$$J^{ax} = -k_{ax} \cdot dC \quad (39)$$

Percebe-se que em  $k_{ax}$  incluem-se os termos de tortuosidade e porosidade do meio. Igualando as Equações (37) e (38), e substituindo a (39), tem-se que:

$$l \frac{dC^n}{dt} = -k_{ax} \cdot dx \frac{dC}{dx} \quad (40)$$

Para calcular o coeficiente de transporte de massa axial, é necessário compreender o comportamento da concentração na direção axial dentro do leito: da FIGURA 41, pode-se que as concentrações no eixo  $x$  tendem à linearidade de CA a P3 e de P4 a CC, para ambos os períodos. Então, pode-se considerar a derivada da concentração constante em relação a  $x$ :

$$-\frac{k_{ax}}{l} \Delta x \int_0^f \frac{\Delta C}{\Delta x} dt = \int_0^f dC^n \quad (41)$$

Logo, resolvendo a integral:

$$k_{ax} = \frac{(\Delta C / \Delta t)^n}{(\Delta C / \Delta x)^f - (\Delta C / \Delta x)^o} \frac{l}{\Delta x} \quad (42)$$

Dessa forma, a diferença de concentração foi calculada usando a regressão linear dos pontos CA até P3 para a porção anódica e P4 até CC para a porção catódica.

Para estimar o coeficiente de difusão no eixo ( $D_{La}^{ax}$ ), usou-se o número de Sherwood, admitindo que a constante de transferência de massa  $k_{ax}$  seja coincidente à  $k_L$ , e essa calculada pela correlação de Ranz e Marshall, [Equação \(12\)](#). No repouso:  $Re = 0$ , tem-se então que  $Sh$  tende a 2,0. E o coeficiente de migração estimado ( $U_{La}^{ax}$ ) pela relação de Nernst-Townsend-Einsten, [Equação \(16\)](#). A TABELA 16 apresenta os valores usados e os resultados dos coeficientes para cada caso.

TABELA 16 – RESULTADOS DE TRANSPORTE DE MASSA NO REPOUSO NO SREC 9

| Câmara                    |   | Anódica               | Catódica              |
|---------------------------|---|-----------------------|-----------------------|
| $\Delta C / \Delta t$     | ppm/h   | 48,25                 | 49,12                 |
| $(\Delta C / \Delta x)^o$ | ppm/cm  | 847,0                 | 1466                  |
| $(\Delta C / \Delta x)^f$ | ppm/cm  | 549,6                 | 1192                  |
| $k_{ax}$                  | cm.s <sup>-1</sup>                                | 1,00.10 <sup>-5</sup> | 1,11.10 <sup>-5</sup> |
| $D_{La}^{ax}$             | cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>                  | 2,65.10 <sup>-8</sup> | 2,93.10 <sup>-8</sup> |
| $U_{La}^{ax}$             | cm <sup>2</sup> .V <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> | 1,03.10 <sup>-6</sup> | 1,14.10 <sup>-6</sup> |

FONTE: A autora (2020)

Os valores de  $k_{ax}$  das porções anódica e catódica do reator, apesar das discrepâncias nos gradientes de concentração ( $\Delta C / \Delta x$ ), apresentaram diferença de apenas 11 % entre si.

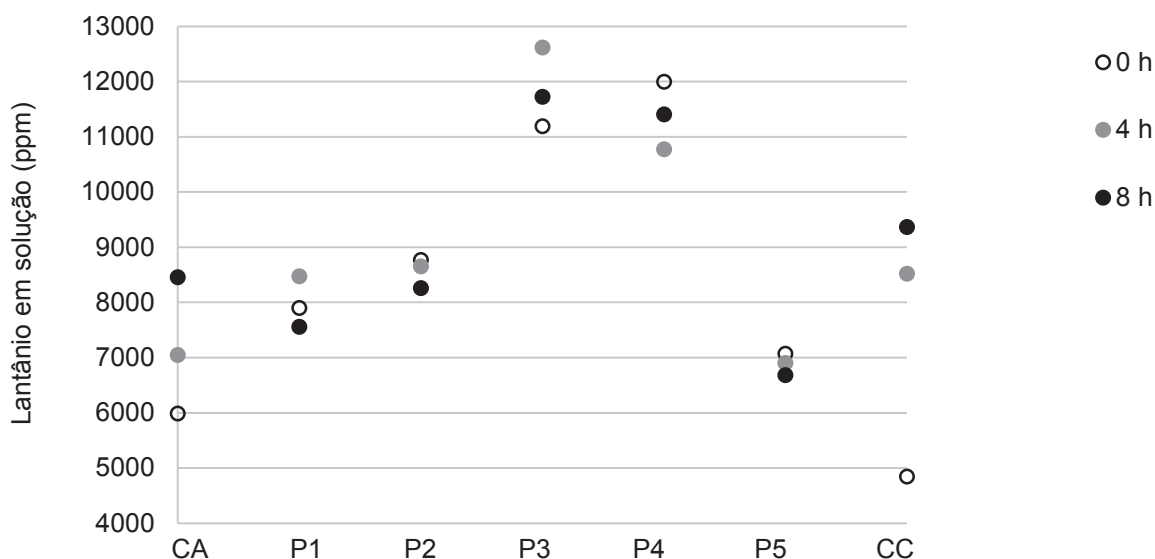
Para exemplificar em termos práticos, pode-se supor um caso hipotético em que a diferença de concentração se mantivesse constante com o tempo,  $k_{ax}$  seria então igual à velocidade média do lantânio, desta forma, para mobilizar um íon dessorvido no ponto central (P3) até as câmaras seriam necessários 10,4 dias e 9,4 dias para a CA e a CC, respectivamente.

Quanto ao coeficiente de difusão, íons complexos devem ter valores mais baixos em comparação a seus pares metálicos devido a diferença de tamanho e geometria. Como exemplo, os complexos iônicos de ferro cujos coeficientes foram determinados em solução com pH abaixo de 1,4 por Gil, Galícia e González (1996), resultaram em média  $4,42 \cdot 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> para o  $\text{FeSO}_4^+$  e  $3,26 \cdot 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> para o  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$ , resultados 27 e 47 %, respectivamente, menores que o coeficiente do íon  $\text{Fe}^{+3}$  em solução diluída ([TABELA 3](#)). Sendo que os valores aqui foram calculados para os sulfatos de lantânio sob difusão em leito poroso e com alta densidade iônica, a diferença de duas ordens de grandeza do  $D_{La}^{ax}$  obtido é coerente; além disso, essa ordem aproxima-se ao coeficiente de difusão nos poros da zeólita, calculados por Lee *et al.* (1990) – vide [5.2.1](#).

#### 5.3.5.2 Eletromigração e eletro-osmose

A FIGURA 42 apresenta o comportamento da concentração de lantânio no SREC 9 após o acionamento do potencial elétrico de 3,2 V nos eletrodos.

FIGURA 42 – PERFIL DE LA SOB AÇÃO DE POTENCIAL ELÉTRICO NO SREC 9.



FONTE: A autora (2020).

Como já comentado, no tempo considerado 0, há gradiente de concentração no eixo axial, levando a crer que ainda deve haver fluxo difusivo nesta direção. Mas o potencial elétrico, uma vez acionado, não só aumenta o acúmulo nas câmaras como faz a concentração ultrapassar os valores mais extremos do leito em apenas 8 horas, o que não ocorreu nas 48 horas em repouso. Sendo assim, o fluxo difusivo é muito baixo e pode ser negligenciado neste momento.

No período, as concentrações nos pontos P2, P3, P4 e P5 flutuaram até 5 %, enquanto em P1 reduziu 14 % e em CA e CC aumentaram 41 e 93 %, respectivamente. Essas diferenças são indicativas de que a massa de lantânio acumulado nas câmaras é originária das extremidades do leito, presente nas regiões entre CA e P2 e CC e P5. Esta consideração é importante para definir a concentração de lantânio que move-se para dentro das câmaras devido à ação do potencial elétrico.

Para estimar os coeficientes referentes aos fenômenos eletrocinéticos, foram desconsideradas a difusão axial e as reações de dessorção. Assim sendo, a taxa de acúmulo de massa em cada câmara  $n$  ocorre devido aos fluxos migratório ( $J^m$ ) e eletro-osmóticos ( $J^e$ ) do leito, tem-se:

$$\frac{dm^n}{dt} = lA_{st} \frac{dC^n}{dt} = (U_{La}^* + k_e) \frac{dE}{dx} CA_{st} \quad (43)$$

Como já demonstrado anteriormente, vide [5.3.2](#), a diferença de potencial pode ser considerada linear no eixo axial e tem baixa variação nas primeiras horas, neste



caso, usou-se a média de 0 a 8 horas, de 6,9 V.m<sup>-1</sup>. O fluxo de entrada de lantânio no leito foi considerado igual ao ponto da extremidade mais próxima, ou seja, concentração média ( $\bar{C}$ ) em P1 para a porção anódica e em P5 para a porção catódica.

$$(U_{La}^* + k_e) \frac{\Delta E}{\Delta x} = \frac{\Delta C^n}{\Delta t} \frac{l}{\bar{C}} \quad (44)$$

Definindo o coeficiente eletrocinético  $k_{ec}$  total:

$$k_{ec} \equiv (U_{La}^* + k_e) \frac{\Delta E}{\Delta x} \quad (45)$$

A TABELA 17 apresenta resumo dos resultados calculados.

TABELA 17 – RESULTADOS DO TRANSPORTE ELETROKINÉTICO SREC 9

|                               |   | Anódica               |                       | Catódica              |                       |
|-------------------------------|---|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
|                               |   | 0 a 4 h               | 4 a 8 h               | 0 a 4 h               | 4 a 8 h               |
| $\frac{\Delta C^n}{\Delta t}$ | ppm.h <sup>-1</sup>                               | 266                   | 352                   | 919                   | 212                   |
| $\bar{C}$                     | ppm   | 8185                  | 8014                  | 6985                  | 6790                  |
| $k_{ec}$                      | cm.s <sup>-1</sup>                                | 1,80.10 <sup>-5</sup> | 2,44.10 <sup>-5</sup> | 7,30.10 <sup>-5</sup> | 1,73.10 <sup>-5</sup> |
| $U_{La}^* + k_e$              | cm <sup>2</sup> .V <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> | 2,83.10 <sup>-4</sup> | 3,94.10 <sup>-4</sup> | 1,15.10 <sup>-3</sup> | 2,80.10 <sup>-4</sup> |

FONTE: A autora (2020)

A soma do coeficiente de eletromigração e eletro-osmótico apresentaram ordem de grandeza de 200 a 1000 vezes superior aos coeficientes de migração teóricos calculado pela transferência de massa no repouso, na [TABELA 16](#). Isso leva a crer que, para esse tipo de ECAT, os efeitos da eletro-osmose têm influência no transporte de lantânio. Neste caso, este fenômeno não gera fluxo de solução perceptível para as câmaras, que seria visualizado por aumento de nível em uma delas, mas pode ser determinante para remover o lantânio para fora dos poros do ECAT e assim deixa-lo disponível na solução externa para, consequentemente, aumentar também sua difusão e a migração.

Quanto ao coeficiente eletrocinético total  $k_{ec}$ , este é inferior em uma ordem ao coeficiente hidráulico (TABELA 10) e tem mesma ordem de grandeza do coeficiente de transferência de massa no repouso,  $k_{ax}$ . Considerando-o igual à velocidade aparente do íon, em uma situação hipotética em que as condições permaneçam as mesmas de 0 a 4 horas, um ânion na região central do leito levaria 6 dias para alcançar a CA, enquanto um cátion no mesmo local levaria 1,5 dias para alcançar a CC. Percebe-se assim que a média de tempo teórico foi reduzido em 63 % comparado à

transferência no repouso, destacando novamente a vantagem de uso de potencial elétrico para a remoção do elemento.

#### 5.4 DISCUSSÃO FINAL

O ECAT usado neste trabalho, cuja granulometria é demasiadamente fina, dificulta o escoamento uniforme de eletrólito, quando acomodado em leito fixo, limitando assim a capacidade de mobilização de elementos por fenômenos difusivos. Devido a isso, o sistema de lixiviação analisado removeu 67 % do lantânio do material, enquanto os fenômenos induzidos por campo elétrico sobre o mesmo sistema, denominado então de SREC, foram capazes de aumentar a remoção a até 93 %, resultados similares aos obtidos em trabalhos anteriores que usaram lotes de ECAT com maior teor do elemento e menor resistência ao escoamento de eletrólito.

Como os resultados de remoção e concentração são favoráveis ao tratamento eletrocinético, identificou-se a oportunidade de reduzir o custo da operação pelo aprimoramento dos fatores responsáveis pelos custos operacionais envolvidos na técnica: os gastos com ácido sulfúrico e com energia elétrica. Foi então planejada uma sequência de experimentos cuja análise estatística fosse capaz de apontar a região de trabalho com melhor desempenho, de forma a relacionar os efeitos desses dois fatores sobre os fenômenos eletrocinéticos, com menor influência possível de fenômenos de outra natureza.

Nesses experimentos, observa-se que o campo elétrico causa mobilização de espécies de lantânio em direção a ambos os polos do SREC, ao mesmo tempo em que aumenta a massa do elemento nas duas câmaras, em comparação ao período de repouso. Entretanto, os resultados denotam que a intensidade de campo elétrico não aumenta linearmente o transporte de massa de natureza eletrocinética e que potenciais elétricos relativamente baixos produzem boas taxas de remoção, contanto que a concentração de eletrólito para promover dessorção de lantânio seja suficiente.

O potencial elétrico aplicado foi capaz também de manter as espécies de lantânio nas câmaras, mesmo com fluxo difusivo atuando em sentido contrário, ou seja, os fluxos eletrocinéticos possuem maior amplitude que os difusivos. Isso foi então confirmado pela estimativa dos coeficientes de transferência de massa em repouso e durante a aplicação de campo elétrico.

A condição mais eficiente do planejamento estatístico foi 3,2 V de potencial

elétrico aplicado nos eletrodos - que resulta em campo elétrico de, aproximadamente,  $7 \text{ V m}^{-1}$  dentro do leito - e  $1 \text{ mol.l}^{-1}$  de ácido sulfúrico como eletrólito. Esse experimento resultou em remoção inferior aos testes com fluxo hidráulico, mas mostrou-se capaz de agilizar o transporte de lantânio com baixa geração de corrente elétrica e menor quantidade de ácido sulfúrico e, conseqüentemente, menor volume de passivo ambiental, o que pode tornar o produto comercialmente mais atrativo. Além disso, há alternativas para aumentar os resultados de remoção, por exemplo, (i) em batelada, removendo as soluções das câmaras em determinadas frequências e substituindo-as por eletrólito novo, (ii) continuamente, adicionando eletrólito novo no centro do leito e removendo solução das duas câmaras, com auxílio de bombas.

O projeto de uma planta de SREC deve ser realizado de acordo com interesses previamente definidos, porém convém lembrar que este tipo de sistema é flexível, ou seja, passível de modificações operacionais. Por exemplo, se inicialmente optar-se pelo sistema de operação mais barata, pode-se aplicar as condições similares ao experimento SREC 2 com a ciência de suas limitações quanto à concentração final e tempo para atingir determinada remoção. Caso haja necessidade de maior concentração, pode-se optar por aumentar a diferença de potencial elétrico aplicado, como no SREC 9.

Dada a complexidade e variabilidade dos tipos de catalisadores FCC utilizados no mundo, variações no comportamento do SREC são esperadas. Por isso, ao operar um novo lote de ECAT, é pertinente realizar simulações computacionais para prever o comportamento do material sob a SREC, utilizando para isso propriedades físicas e químicas e os coeficientes aqui estimados para os fenômenos de transporte de massa e também realizar alguns experimentos de validação.

## 6 CONCLUSÃO

O principal fator que apresenta influência nas concentrações de lantânio foi a acidez do eletrólito, onde obteve-se bons resultados mesmo com potencial elétrico aplicado de menor intensidade. Embora a magnitude deste potencial também tenha apresentado relevância, principalmente em condições menos ácidas.

Com a operação do sistema de remediação eletrocinética sem aplicação de fluxo hidráulico, constatou-se que o lantânio acumula-se em ambas as câmaras eletrolíticas em magnitudes similares, inferindo-se que o mesmo está presente tanto na forma aniônica quanto catiônica, nas condições empregadas.

A condição de 3,2 V aplicado entre os eletrodos e eletrólito de 1 mol.l<sup>-1</sup> de ácido sulfúrico demonstrou ter a melhor relação entre custo e transporte eletrocinético, entre os analisados. Com isso, foram alcançadas concentrações de até 9 mil ppm em 8 horas de operação. Sendo também possível obter bons resultados com eletrólito de menor concentração e elevando-se o potencial aplicado, como no experimento de 5,5 V e 0,3 mol.l<sup>-1</sup>.

A análise dos fenômenos isoladamente permitiu estimar os coeficientes de transporte de massa, o que propicia futuras simulações. Sendo que os coeficiente eletrocinéticos mostraram-se com mesma ordem de grandeza dos difusivos e de uma ordem inferior ao hidráulico. Além disso, a comparação entre os coeficientes de migração teórico e experimental leva a crer que o fenômeno de eletro-osmose deve estar interferindo na remoção de lantânio dos poros da zeólita e, assim, auxiliado significativamente no transporte de massa final do elemento.

Por fim, a aplicação de potencial elétrico no sistema mostrou-se uma alternativa econômica e capaz de aumentar a remoção de lantânio do catalisador FCC desativado. Possibilitando controlar as variáveis de operação de acordo com a necessidade de concentração do produto e valor de mercado. Além de propiciar a obtenção de solução com alta concentração de lantânio e menor volume, comparado ao processo de lixiviação, o que reduz a quantidade de passivo ambiental a ser manipulado no efluente final.

## 6.1 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

- 1 - Analisar o comportamento da eletro-osmose com a variação do pH no leito de ECAT pelo estudo de outras variáveis, como a temperatura.
- 2 - Teste de outros valores de distância entre eletrodos, para reduzir tempo de tratamento.
- 3 - Teste de desempenho da remoção de lantânio com outros eletrólitos mais baratos e menos agressivos ao meio ambiente.
- 4 - Conduzir simulações computacionais e experimentos com outros lotes de ECAT para validação de resultados.
- 5 - Realizar análise econômica da instalação de um sistema de remediação eletrocinética em uma refinaria e a taxa de retorno do investimento.

## REFERÊNCIAS

- ACAR, Y. B.; ALSHAWABKEH, A. N. Principles of electrokinetic remediation. **Environmental Science and Technology**, v. 27, n. 13, p. 2638-2647, 1993. DOI. <https://doi.org/10.1021/es00049a002>
- ACAR, Y. B.; ALSHAWABKEH, A. N.; GALE, R. Fundamentals of extracting species from soils by electrokinetics. **Waste Management**, v. 13, p. 141-151, 1993. DOI. [https://doi.org/10.1016/0956-053X\(93\)90006-I](https://doi.org/10.1016/0956-053X(93)90006-I)
- ACAR, Y. B.; GALE, R. J.; ALSHAWABKEH, A. N.; MARKS, R. E.; PUPPALA, S.; BRICKA, M.; PARKER, R. Electrokinetic remediation: Basics and technology status. **Journal of Hazardous Materials**, v. 40, p. 117-137, 1995.
- AFONSO, J. C.; PONTES, A. B.; SANTOS, E. S.; MENEZES, M. S.; AGUIAR, R. M. Reciclagem química de zeólitas comerciais desativadas. **Química Nova**, v. 27, n. 2, p. 315-319, 2004. DOI. <http://doi.org/10.1590/S0100-40422004000200024> .
- AKAH, A. Application of rare earths in fluid catalytic cracking: A review. **Journal of Rare Earths**, v. 35, n. 10, p. 941-956, 2017. DOI. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(17\)60998-0](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(17)60998-0).
- AKCIL, A.; VEGLIÒ, F.; FERELLA, F.; OKUDAN, M. D.; TUNCUK, A. A review of metal recovery from spent petroleum catalyst and ash. **Waste Management**, v. 45, p. 420-433, 2015. DOI. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.07.007>.
- ANTIOHOS, S. K.; CHOULIARA, E.; TSIMAS, S. Re-use of spent catalyst from oil-cracking refineries as supplementary cementing material. **China Particuology**, v. 4, n. 2, p. 73-76, 2006. DOI. [https://doi.org/10.1016/S1672-2515\(07\)60238-3](https://doi.org/10.1016/S1672-2515(07)60238-3)
- BARD, A.J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. 2nd ed. New York: Wiley, 2001. ISBN 0-471-04372-9.
- BASF CORP. Gao, X.; Owens W. T. **Process for metal recovery from catalyst waste**. WO2012082597A3. Depósito: 15 dec. 2010. Concessão: 21 jun. 2012. Disponível em: <https://patents.google.com/patent/WO2012082597A3/en>. Acesso em: 09 nov. 2020.
- BINNEMANS, K.; JONES, P. T.; BLANPAIN, B.; GERVEN, T. V.; PONTIKES, Y. Towards zero-waste valorisation of rare-earth-containing industrial process residues: a critical review. **Journal of Cleaner Production**, v. 99, p. 17-38, 2015. DOI. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.02.089>.
- BIRD, B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. **Transport Phenomena**. 2nd ed. New York: J. Wiley & Sons, 2002. ISBN 0-471-41077-2.

BNDES. Rocio, M. A. R.; Silva, M. M.; Carvalho, P. S. L.; Cardoso, J. G. R. **Terras Raras: Situação Atual e Perspectivas**, v. 35, p. 369-420, 2012. Disponível em: <https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/handle/1408/1527>. Acesso em 30/06/2020.

BRASIL. Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação. Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. **Uso e aplicação de Terras Raras no Brasil: 2012-2030**. Brasília: 2013. ISBN 978-85-60755-64-6. Disponível em: [https://www.cgee.org.br/documents/10195/734063/Terras\\_Raras\\_Web\\_9532.pdf/09e27d7f-c080-4818-a9d9-e2378f3b6524?version=1.3](https://www.cgee.org.br/documents/10195/734063/Terras_Raras_Web_9532.pdf/09e27d7f-c080-4818-a9d9-e2378f3b6524?version=1.3). Acesso em: 10/12/19.

BRASIL. Senado Federal. Terras-Raras: Estratégia para o Futuro. **Em discussão!: Revista de audiências públicas do Senado Federal**, ano 4, n. 17, set. 2013. Disponível em: [http://www.senado.gov.br/noticias/jornal/emdiscussao/Upload/201304%20-%20setembro/pdf/em%20discuss%C3%A3o!\\_setembro\\_2013\\_internet.pdf](http://www.senado.gov.br/noticias/jornal/emdiscussao/Upload/201304%20-%20setembro/pdf/em%20discuss%C3%A3o!_setembro_2013_internet.pdf). Acesso em: 02 abr. 2020.

BUSCA, G.; RIANI, P.; GARBARINO, G.; ZIEMACKI, G.; GAMBINO, L.; MONTANARI, E.; MILLINI, R. The state of nickel in spent Fluid Catalytic Cracking catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 486, p. 176-186, 2014. DOI. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.08.011>.

BUSCA, G. Acidity and basicity of zeolites: A fundamental approach. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 254, p.3-16, 2017. DOI. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.04.007>.

CAMESELLE, C. Electrokinetic transport in soil remediation. In: KREYSA, G.; OTA, K.; SAVINELL, R. F. **Encyclopedia of Applied Electrochemistry**. New York: Springer, 2014. p. 725-730. ISBN: 978-1-4419-6996-5.

CERQUEIRA, H. S.; CAEIRO, G.; COSTA, L.; RIBEIRO, F. R. Review: Deactivation of FCC catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 292, p. 1-13, 2008. DOI. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2008.06.014>.

CHEN, X.; CHEN, Q.; GUO, F.; LIAO, Y.; ZHAO, Z. Extraction behaviors of rare-earths in the mixed sulfur-phosphorus acid leaching solutions of scheelite. **Hydrometallurgy**, v. 175, p. 326-332, 2018. DOI. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.12.011>.

CREMASCO, M. A. **Fundamentos de Transferência de Massa**. 2. ed., Campinas: Editora da UNICAMP, 2002. ISBN 85-268-0595-9.

CUSSLER, E., L. **Diffusion Mass Transfer in Fluid Systems**. 3rd ed. New York: Cambridge University Press, 2009. ISBN 13978-0-511-47892-5.

DAVID, M.; KOCH, F. "Smart is not smart enough!" anticipating critical raw material use in smart city concepts: the example of smart grids. **Sustainability**, v. 11, 2019. DOI. <https://doi.org/10.3390/su11164422>.

DEAN, J. A. **Lange's Handbook of Chemistry**. 15th ed. New York: McGraw-Hill, 1998. Sec. 04-05. ISBN 9780070163843.

DENIZ, A. B. da C.; VALT, R. B. G.; KAMINARI, N. M. S.; PONTE, M. J. J. de S; PONTE H. de A. Parameters of an electrokinetic reactor design for vanadium recovery from fluid catalytic cracking catalysts. **Separation and Purification Technology**, v. 193, p. 297-302, 2018. DOI. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.10.057>

DENIZ, A. B. da C.; VALT, R. B. G.; PONTE, M. J. J. de S; PONTE H. de A. Evaluation of Transport Phenomena for Removing Vanadium from Petrochemical Industry Solid Waste. **Chemical Engineering and Technology**, v. 43, n. 7, p. 1393-1401, 2020. DOI. <https://doi.org/10.1002/ceat.201900630>.

DU, X.; ZHANG, H.; LI, X.; TAN, Z.; LIU, H.; GAO, X. Cation location and migration in lanthanum-exchanged NaY zeolite. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 34, p. 1599-1607, 2003. DOI. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(11\)60622-6](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(11)60622-6)

EUROPEAN COMMISSION. **Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions: on the 2017 List of Critical Raw Materials for the EU**. Brussels, Belgium, 2017. Disponível em: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A52017DC0490>. Acesso em: 15 jun. 2020.

FAHIM, M.; AL-SAHHAH, T.; ELKILANI, A. **Fundamentals of Petroleum Refining**, Oxford: Elsevier Science, 2009. ISBN 978-0-4445-2785-1.

FERELLA, F.; INNOCENZI, V.; MAGGIORE, F. Oil refining spent catalysts: A review of possible recycling technologies. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 108, p. 10-20, 2016. DOI. <http://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2016.01.010>

FERELLA, F.; D'ADAMO, I.; LEONE, S.; INNOCENZI, V.; MICHELIS, I. De; VEGLIÒ, F. Spent FCC E-Cat: Towards a Circular Approach in the Oil Refining Industry. **Sustainability**, v. 11, n. 1, 2019. DOI. <https://doi.org/10.3390/su11010113>

FERRO-DUO GmbH. Kehrmann, A. **Method for recovering lanthane from zeolites containing lanthane**. EP 2439293 A1. Depósito: 6 out. 2010. Concessão: 11 abr. 2012. Disponível em: <https://patents.google.com/patent/EP2439293A1/en>. Acesso em 09 nov. 2020.

FREIRE, J. T.; FERREIRA, M. C. **Aplicações em sistemas particulados**. São Carlos: Suprema, 2009. ISBN 978-85-98156-42-2.



GHANBARIAN, B.; HUNT, A. G.; EWING, R. P.; SAHIMI, M. Tortuosity in porous media: a critical review. **Soil Science Society of America Journal**, v. 77, p. 1461-1477, 2013. DOI. <https://doi.org/10.2136/sssai2012.0435>

GIL, A. F.; GALICIA, L.; GONZÁLEZ, I. Diffusion coefficients and electrode kinetic parameters of different Fe(III)-sulfate complexes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 417, p. 129-134, 1996. DOI. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(96\)04735-3](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(96)04735-3).

GODOI, L.; PONTE, H. de A.; PONTE, M. J. J. de S.; SANCHES, L.S.; VALT, R. B. G.; LEONEL, R. Electroremediation of deactivated catalysts from fluidised catalytic cracking for vanadium removal – the effect of a dual cathode chamber reactor. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 35, n. 01, p. 63-68, 2018. DOI. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20180351s20160388>.

GOODRIDGE, F.; SCOTT, K. **Electrochemical Process Engineering**: A Guide to the Design of Electrolytic Plant. New York: Springer, 1995. ISBN 978-1-4899-0226-9.

GUISELLINI, P.; CIALANI, C.; ULGIATI, S. A review on circular economy: the expected transition to a balanced interplay of environmental and economic systems. **Journal of Cleaner Production**, v. 114, p. 11-32, 2016. DOI. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.09.007>.

HARRIS, D. C. **Quantitative Chemical Analysis**. 7th ed. New York: Freeman, 2006, Appendix H. ISBN 978-0716770411.

HENSEN, E. J. M.; VAN VEEN, J. A. R., Encapsulation of transition metal sulfides in faujasite zeolite for hydroprocessing applications. **Catalysis Today**, v. 86, p. 87-109, 2003. DOI. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(03\)00406-1](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(03)00406-1).

IHLI, J.; JACOB, R. R.; HOLLER, M.; GUIZAR-SICAIROS, M.; DIAZ, A.; SILVA, J. C. da.; FERREIRA SANCHEZ, D.; KRUMEICH, F.; GROLIMUND, D.; TADDEI, M.; CHENG, W. -C.; SHU, Y.; MENZEL, A.; VAN BOKHOVEN, J. A. A three-dimensional view of structural changes caused by deactivation of fluid catalytic cracking catalysts. **Nature Communications**, v. 8, n. 809, 2017. DOI. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-00789-w>.

INNOCENZI, V.; FERELLA, F.; MICHELIS, I. De; VEGLIÒ, F. Treatment of fluid catalytic cracking spent catalysts to recover lanthanum and cerium: Comparison between selective precipitation and solvent extraction. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 24, p. 92-97, 2015. DOI. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.09.014>.

JHA, M. K., KUMARI, A., PANDA, R., KUMAR, J. R., YOO, K., LEE, J. Y. Review on Hydrometallurgical Recovery of Rare Earth Metals. **Hydrometallurgy**, v. 165, part 1, n. 1, p. 2-26, 2016. DOI. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.01.035>.

JOWITT, S. M.; WERNER, T. T.; WENG, Z.; MUDD, G. M. Recycling of the rare earth elements. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 13, p. 1-7, 2018. DOI. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2018.02.008>.

JYOTHI, R. K.; THENEPALLI, T.; AHN, J. W.; PARHI, P. K.; CHUNG, K. W.; LEE, J. Review of rare earth elements recovery from secondary resources for clean energy technologies: Grand opportunities to create wealth from waste. **Journal of Cleaner Production**, v. 267, 2020. DOI. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122048>.

KALOGERAS, I. M.; VASSILIKOU-DOVA, A. B. Electrical Properties of Zeolitic Catalysts. **Defect and Diffusion Forum**, v. 164, p. 1-36, 1998. DOI. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.164.1>

KIM, E.; OSSEO-ASARE, K. Aqueous stability of thorium and rare earth metals in monazite hydrometallurgy: Eh-pH diagrams for the systems Th-, Ce-, La-, Nd- (PO<sub>4</sub>)-(SO<sub>4</sub>)-H<sub>2</sub>O at 25 °C. **Hidrometallurgy**, v. 113-114, p. 67-78, 2012. DOI. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.12.007>.

KNUDSEN, J. G.; HOTTEL, H. C.; SAROFIM, A. F.; WANKAT, P. C.; KNAEBEL, K. S. Heat and Mass Transfer. In: PERRY, R. H.; GREEN, D. W.; MALONEY, J. O. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 7th ed. New York: McGraw-Hill, 1997. p. 5.42-5.79. ISBN 0-07-049841-5.

KOLTHOFF, I. M.; ELVING, P. J. **Treatise on analytical chemistry**. New York: Interscience Encyclopedia, 1959.

LEE, T.; LU, T.; CHEN, S.; CHAO, K. Lanthanum-NaY Zeolite Ion Exchange. 2. Kinetics. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 29, p. 2024-2027, 1990. DOI. <https://doi.org/10.1021/ie00106a008>.

LEONEL, R. F. **Estudo dos mecanismos de reativação de catalisadores FCC eletrorremediados**, 2016. Tese (Doutor em Engenharia de Materiais). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, 2016. Disponível em: <https://acervodigital.ufpr.br/handle/1884/45441>. Acesso em: 10 jun. 2020.

LEONEL, R. F.; VALT, R. B. G.; GODOI, L.; PONTE, M. J. J. de S.; PONTE, H. de A., Efeito da aplicação da eletrorremediação na estrutura e nos contaminantes de catalisador desativado. Avaliado por técnicas de RMN, RPE, DRX e FRX. **Eclética Química**, v. 40, n. 1, p. 86-94, 2015. DOI. <https://doi.org/10.26850/1678-4618eqj.v40.1.2015.p86-94>

LEPHUC, N.; PHAM, Y. T. H.; BUI, P. N. V.; LUONG, T. N.; VO, P. N. X.; NGO, P. T.; TRAN, T. V.; NGUYEN, D. A.; WENZEL, M.; GLOE, K.; WEIGAND, J. J. Towards efficient extraction of La(III) from spent FCC catalysts by alkaline pre-treatment. **Minerals Engineering**, v. 127, p. 1-5, 2018. DOI. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.07.020>.

LEVAN, M. D.; CARTA, G.; YON, C. M. Adsorption and Ion Exchange. In: PERRY, R. H.; GREEN, D. W.; MALONEY, J. O. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 7th ed. New York: McGraw-Hill, 1997. cap.16. ISBN 0-07-049841-5.

LEVENSPIEL, O. **The Chemical Reactor Omnibook**. 5th ed. rev., Corvallis, Oregon: Lulu.com, 2013. ISBN: 978-1-300-99184-7.

LIU, Z.; ZHANG, Z.; FAN, H.; WANG, Y.; LIU, P.; YANG, C. Research on the high activity of REY zeolite in fluid catalytic cracking reaction. **Applied Petrochemical Research**, v. 4, p. 385-388, 2014. DOI. <https://doi.org/10.1007/s13203-014-0076-8>

MAIDEL, M. **Recuperação de terras raras provenientes de catalisador de equilíbrio de unidades de craqueamento catalítico através de precipitação seletiva**, 2016, 67f. Dissertação (Mestre em Engenharia Mecânica). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016. Disponível em: <https://acervodigital.ufpr.br/handle/1884/46195>. Acesso em: 20 mar. 2020.

MAIDEL, M.; PONTE, M. J. J. de S.; PONTE, H. de A. Recycling lanthanum from effluents of eletrokinetic treatment of FCC spent catalyst, using a selective precipitation technique. **Separation and Purification Technology**, v. 210, p. 251-257, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.08.001>.

MARKET RESEARCH REPORT STORE. Global FCC Catalyst And Additives Production Will Increase to 844,20 K MT In 2019. **OPENPR**, Worldwide Public Relations, Press Release. 1 fev. 2020. Disponível em: <https://www.openpr.com/news/1888246/global-fcc-catalyst-and-additives-production-will-increase>. Acesso em: 28 maio 2020.

MESHRAM, P.; PANDEY, B. D.; MANKHAND, T. R. Process optimization and kinetics for leaching of rare earth metals from the spent Ni-metal hydride batteries. **Waste Management**, v. 51, p. 196-203, 2016. DOI. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.12.018>.

MINERAL PRICES. Historical Data. Disponível em: <https://mineralprices.com/historical-data/>. Acesso em 10/06/2020.

MONROE, C. W. Ionic mobility and Diffusivity, In: KREYSA, L.M; OTA, K.I.; SAVINELL, R. F. **Encyclopedia of Applied Electrochemistry**. Springer, 2014. p. 1125-1130. ISBN: 978-1-4419-6996-5.

MONTGOMERY, D.; RUNGER, G. C. **Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros**. 5. ed., Rio de Janeiro: LTC, 2013.

MORENO, E. L.; RAJAGOPAL, K. Desafios da acidez na catálise em estado sólido. *Química Nova*, v. 32, n. 2, p. 538-542, 2009. DOI. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000200044>

MYMRIN, V.; PEDROSO, A. M.; PONTE, H. de A.; PONTE, M. J. J. de S.; ALEKSEEV, K.; EVANIKI, D.; PAN, R. C. Y. Thermal engineering method application for hazardous spent petrochemical catalyst neutralization. **Applied Thermal Engineering**, v. 110, p. 1428-1436, 2017. DOI. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.09.077>.

NEWMAN, J.; THOMAS-ALYEA, K. E. **Electrochemical Systems**. 3. ed. New Jersey: J. Wiley & Sons, 2004. ISBN: 0-471-47756-7.

OLIVEIRA, T. M. de, VALT, R. B.G.; PONTE, H. de A.; PONTE, M. J. J. de S.; YAMAMOTO, C. I.; SOUZA, A. A. U. de; SOUZA, S. M. de A. G. U. de. Y zeolite equilibrium catalyst waste from fluidized catalytic cracking regenerated by electrokinetic treatment: an adsorbent for sulphur and nitrogen compounds. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 96, p. 2593-2601, 2018. DOI. <https://doi.org/10.1002/cjce.23203>.

OLIVEIRA, T. M. de, VALT, R. B.G.; VIEIRA, R. B.; PONTE, H. de A.; PONTE, M. J. J. de S.; YAMAMOTO, C. I.; SOUZA, A. A. U. de; SOUZA, S. M. de A. G. U. de. Regeneration study of ecat-R as adsorbent for denitrogenation and desulfurization of diesel fuels. **Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly**, 2020. DOI. <https://doi.org/10.2298/CICEQ190322005V>.

RAJESHWAR, K; IBANEZ, J. G. **Environmental Electrochemistry: Fundamentals and Applications in Pollution Sensors and Abatement**. San Diego: Elsevier, 1997. cap. 5. ISBN 0125762607.

REED, D. W.; FUJITA, Y.; DAUBARAS, D. L.; JIAO, Y.; THOMPSON, V. S. Bioleaching of rare earth elements from waste phosphors and cracking catalysts. **Hydrometallurgy**, v. 166, p. 34-40, 2016. DOI. <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.08.006>

REDDY, K. R.; CAMESELLE, C. **Electrochemical Remediation Technologies for Polluted Soils, Sediments and Groundwater**. New Jersey: J. Wiley and Sons, 2009. ISBN 978-0-470-38343-8.

SADEGUI, S. M.; JESUS, J.; PINTO, E.; ALMEIDA, A. A.; SOARES, H. M. V. M. A simple, efficient and selective process for recycling La (and Al) from fluid cracking catalysts using an environmentally friendly strategy. **Minerals Engineering**, v. 156, 2020. DOI. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106375>.

SANCHES, L. S. **Remediação eletrocinética de solos contaminados com catalisador**, 2010. Relatório técnico-científico de projeto PNPD. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Paraná.

SCOTT, K. Process intensification: An electrochemical perspective. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 81, p. 1406-1426, 2018. DOI. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.189>.

SHAPIRO, A. P.; PROBSTEIN, R. F. Removal of Contaminants from Saturated Clay by Electroosmosis. **Environ. Sci. Technol.**, v. 27, p. 283-291, 1993. DOI. <https://doi.org/10.1021/es00039a007>.

SILVA, L. M. da; NASCIMENTO, M.; OLIVEIRA, E. M. de; MOTA, I.; O. de; CASTRO, J. A. de. Evaluation of iron loss during the simultaneous acid leaching process for phosphorus and aluminum decrease in iron ore. **Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology**, v. 10, n. 2, p. 76-85, 2016. DOI. 10.9790/2402-10227685.

SOUZA-AGUIAR, E. F.; TRIGUEIRO, F. E.; ZOTIN, F. M. Z. The role of rare earth elements in zeolites and cracking catalysts. **Catalysis Today**, v. 218-219, p. 115-122, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2013.06.021>

SPAHIU, K.; BRUNO, J. A selected thermodynamic database for REE to be used in HLNW performance assessment exercise, **SKB Technical Report**, 95-35. Cerdanyola, Spain: MBT Tecnologia Ambiental, 1995. Disponível em: [https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig\\_q=RN:28019633](https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:28019633). Acesso em 30/06/2020.

SPEIGHT, J. G. **Handbook of Petroleum Refining**. Boca Raton, FL, USA: CRC Press, 2017. ISBN 978-1-4665-9160-8.

STATISTA. Prices of rare earth oxides worldwide from 2009 to 2013 Disponível em: < <https://www.statista.com/statistics/449834/average-rare-earth-oxide-prices-globally/>>; Acesso em: 20 mar. 2020.

SZKLO, A., ULLER, V.C. **Fundamentos do Refino de Petróleo: Tecnologia e Economia**. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2008.

U.S.A., U.S. Department of the Interior, U. S. Geological Survey. **Mineral Commodity Summaries 2019**. Reston, VA: 2019. ISBN 978-1-4113-4283-5. Disponível em: [https://prd-wret.s3-us-west-2.amazonaws.com/assets/palladium/production/atoms/files/mcs2019\\_all.pdf](https://prd-wret.s3-us-west-2.amazonaws.com/assets/palladium/production/atoms/files/mcs2019_all.pdf). Acesso em: 10 mar. 2020.

VALT, R. B. G.; DIÓGENES, A. N.; SANCHES, L. S.; KAMINARI, N. M. S.; PONTE, M. J. J. de S.; PONTE, H. de A. Acidic removal of metals from fluidized catalytic cracking catalyst waste assisted by electrokinetic treatment. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 32, n.02, p. 465-473, 2015. DOI. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20150322s00003459>

VEGLIÒ, F.; INNOCENZI, V.; MICHELIS, I. de; FERELLA, F. **Process for recovering rare earth metals**. Depositante: Universitat' degli Studi Dell'Aquila. WO2014020626A1. Depósito: 31 jul. 2012. Concessão: 6 fev. 2014.

VIERHEILIG, A. A. **Methods of recovering rare earth elements.**  
WO2012174454A1. Depósito: 15 jun. 2012. Concessão: 20 dec. 2012.

VOGT, E. T. C.; WECKHUYSEN, B. M. Fluid catalytic cracking: recent developments on the grand old lady of zeolite catalysis. **Chem. Soc. Rev.**, v. 44, p. 7342-7370, 2015. DOI. <https://doi.org/10.1039/C5CS00376H>.

WANG, J.; YANG, X.; WANG, L.; ZHAO, L.; WANG, Q.; CUI, D.; LONG, Z.; HUANG, X. Recovery of rare earths and aluminum from FCC catalysts manufacturing slag by stepwise leaching and selective precipitation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p. 3711-3718, 2017. DOI. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2017.07.018>.

WOOD, S. A. The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium: 1. Review of available low-temperature data for inorganic complexes and the inorganic REE speciation of natural waters. **Chemical Geology**, v. 82, p. 159-186, 1990. DOI. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(90\)90080-Q](https://doi.org/10.1016/0009-2541(90)90080-Q).

YE, S.; JING, Y.; WANG, Y.; FEI, W. Recovery of rare earths from spent FCC catalysts by solvent extraction using saponified 2-ethylhexyl phosphoric acid-2-ethylhexyl ester (EHEHPA). **Journal of Rare Earths**, v. 35, n. 7, p. 716-722, 2017. DOI. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(17\)60968-2](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(17)60968-2).

ZHAO, Z.; QIU, Z.; YANG, J.; LU, S.; CAO, L.; ZHANG, W.; XU, Y. Recovery of rare earth elements from spent fluid catalytic cracking catalysts using leaching and solvent extraction techniques. **Hidrometallurgy**, v. 167, p. 183-188, 2017. DOI. <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.11.013>.

## APÊNDICE 1 - REGRESSÃO LINEAR TESTES DE SORÇÃO

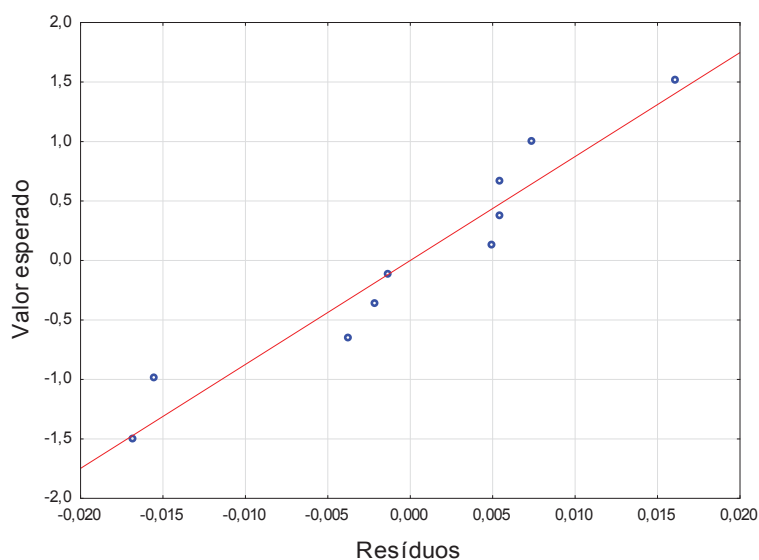
A TABELA A1.1 mostra os resultados regressão linear resultante do programa STATISTICA10 ®.

TABELA A1.1 – RESULTADOS DA REGRESSÃO LINEAR  
 $R^2 = 0,97851633$ ;  $R^2$  ajustado =  $0,97583087$ ;  $F(1,8) = 364,38$  p

|                   | <b>b</b> | <b>Erro padrão</b> | <b>t(8)</b> | <b>Valor-p</b> |
|-------------------|----------|--------------------|-------------|----------------|
| <b>Interseção</b> | 0,9914   | 0,028983           | 22,6103     | 1,55E-08       |
| <b>Variável 1</b> | -1,002   | 0,034680           | -19,0886    | 5,88E-08       |

O gráfico dos resíduos mostra o comportamento dos mesmos em relação ao valor esperado, FIGURA A1.1. Pode-se perceber que os resíduos estão pouco afastados à reta do valor esperado e não há formação de tendência, o que indica validade do modelo.

FIGURA A1.1 – PROBABILIDADE NORMAL DOS RESÍDUOS



## APÊNDICE 2 - PERMEABILIDADE HIDRÁULICA NA LIXIVIAÇÃO

Vazão média de eletrólito é calculada por:

$$q_h = \frac{v^{sol}}{\Delta t}$$

$$q_h = \frac{855 \text{ ml}}{48 \text{ h}} = 17,8 \text{ ml} \cdot \text{h}^{-1}$$

Sendo que o comprimento do leito é igual a:  $L = 0,185 \text{ m}$

A área da secção transversal é calculada a partir do diâmetro interno (0,075 m):

$$A_{st} = \pi \frac{0,075^2}{4} = 4,42 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$$

$$\Delta h = 0,024 \text{ m}$$

Da [Equação \(17\)](#), calcula-se:

$$\therefore k_h = \frac{17,8 \frac{\text{ml}}{\text{h}} \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{ml}} \cdot 0,185 \text{ m}}{4,42 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \cdot 0,024 \text{ m} \cdot 3600 \frac{\text{s}}{\text{h}}} = 8,63 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$



### APÊNDICE 3 – REMOÇÃO ESPECÍFICA DE LANTÂNIO

Para os experimentos com fluxo, a remoção específica de lantânio é calculada pela [Equação \(24\)](#), onde o volume de solução é igual ao da solução final coletada:

$$Rem_{sol} = \frac{v^{sol} C^{sol} \rho^{sol}}{m_{ECAT}} = \frac{2433 \text{ ml } 3724 \cdot 10^{-6} \frac{g \text{ La}}{g \text{ sol}} 1,10 \frac{g \text{ sol}}{ml}}{0,650 \text{ kg ECAT}} = 12,4 \frac{g \text{ La}}{kg \text{ ECAT}}$$

Para o experimentos sem fluxo, o volume do efluente é igual ao das câmaras, que tem a forma cilíndrica e comprimento interno  $l = 0,02\text{m}$ :

$$v^{sol} = A_{st} l = \pi \frac{0,075^2}{4} 0,02 = 88,4 \cdot 10^{-6} m^3$$

Para, por exemplo, o SREC 4:

$$\begin{aligned} \text{massa de La Removida} &= v^{sol} (C^{CA} + C^{CC}) \rho^{sol} = 88,4 \text{ ml } \frac{(7834 + 7809) \text{ ppm}}{10^6 \text{ ppm}} 1,1 \frac{g}{ml} \\ &= 1,52 \text{ g} \end{aligned}$$

$$Remoção = \frac{\text{massa de La removida}}{\text{massa de ECAT remediado}} = \frac{1,52 \text{ g}}{0,549 \text{ kg ECAT}} = 2,77 \frac{g \text{ La}}{kg \text{ ECAT}}$$

## APÊNDICE 4 – CUSTOS DE OPERAÇÃO

### a) Consumo de ácido

O consumo de ácido é a quantidade total de ácido sulfúrico que foi usado para realizar o experimento, contando com o que permanece dentro do leito após o processo finalizado (cerca de 460 ml):

Para o SREC 1, o volume de eletrólito usado ( $v^{ele}$ ) é igual a:

$$v^{ele} = v^{sol} + v^{sol,leito} = 41,1 \frac{ml}{h} 48h + 460 ml = 2433 ml$$

O consumo é então a massa de ácido no eletrólito sobre a massa de La removida:

$$C.Ac. = \frac{v^{ele} c_{H_2SO_4}^{ele} M_{H_2SO_4}}{v^{sol} C^{sol} \rho^{sol}} = \frac{2,433 l \cdot 1 \frac{mol}{l} 98 \frac{g}{mol}}{1,97 l \cdot 3724 ppm \cdot 1,1 \frac{g}{ml}} = 24 \frac{g H_2SO_4}{g La}$$

TABELA A4.1 – MASSA DE LA E CONSUMO DE ELETRÓLITO FINAL RESULTANTES DOS TESTES COM FLUXO HIDRÁULICO

| SREC   | 1    | 2    | 3    | LIX  |
|--|------|------|------|------|
| Volume de solução final (l)                            | 1,97 | 0,94 | 0,32 | 0,85 |
| Consumo total de eletrólito (l)                        | 2,43 | 1,40 | 0,78 | 1,31 |
| Consumo ácido (g H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /g La) | 30   | 22   | 11   | 26   |

Nos experimentos sem fluxo, o volume de eletrólito é o volume adicionado ao leito mais o volume das duas câmaras:

$$v^{ele} = \frac{m_{ECAT}}{1,3 g/ml} + 2A_{st}l$$

Para o SREC 4:

$$v^{ele} = 460 + 2 \cdot 44 cm^2 \cdot 2 cm = 636 ml$$

$$C.Ac. = \frac{v^{ele} c_{H_2SO_4}^{ele} M_{H_2SO_4}}{v^{sol} C^{sol} \rho^{sol}} = \frac{0,636 l \cdot 1 \frac{mol}{l} 98 \frac{g}{mol}}{1,51 g} = 41 \frac{g H_2SO_4}{g La}$$

No cálculo horário do SREC 4, o volume de eletrólito permaneceu o mesmo enquanto a massa removida acumulada aumentou.

TABELA A4.2 - MASSA DE LA E CONSUMO DE ELETRÓLITO FINAL RESULTANTES DOS SREC 4

| Tempo (hora)  | 0   | 4   | 8   | 12  | 24  | 28  | 32   | 48   |
|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|
| Massa de La cumulativo (CA+CC) (mg)                                 | 204 | 342 | 278 | 397 | 565 | 969 | 1099 | 1520 |
| Consumo específico de ácido $\left(\frac{g\ H_2SO_4}{g\ La}\right)$ | 306 | 182 | 224 | 157 | 110 | 64  | 57   | 41   |

## b) Corrente elétrica

A potência consumida devido ao consumo de corrente elétrica é calculada pela [Equação \(19\)](#). Sendo a corrente consumida a média medida pela fonte ou multímetro durante o período. Esta potência é então usada para cálculo do o consumo energético, [Equação \(26\)](#). Para o SREC 1:

$$w = I \cdot \Delta E = 0,51\ A\ 11\ V = 5,5\ W$$

$$CE = \frac{5,5\ W\ 48h}{8,1\ g} = 33\ \frac{Wh}{g\ La}$$

Para os demais experimentos:

TABELA A4.3 – CONSUMO DE ENERGIA DOS TESTES PRELIMINARES

| SREC                        | 1    | 2      | 3      | 4      |
|-----------------------------|------|--------|--------|--------|
| Potencial elétrico (V)      | 11   | 2,2    | 11     | 2,7    |
| Corrente elétrica média (A) | 0,51 | 0,0028 | 0,0245 | 0,0019 |
| C.E. (Wh/g La)              | 33   | 0,05   | 18     | 0,17   |

Por fim, multiplicou-se os gastos de energia elétrica pela tarifa industrial intermediária praticada pela Distribuidora de Energia COPEL<sup>1</sup>, em junho de 2020: 0,63 R\$/kWh

O custo do ácido sulfúrico foi baseado em valores de oferta internacional do produto industrial de alta pureza (95 a 98%) informados pela ECHEMI Group em seu website<sup>2</sup>: 42,489 RMB/ton, sendo multiplicada pela cotação da moeda no dia (0,76 RMB/R\$).

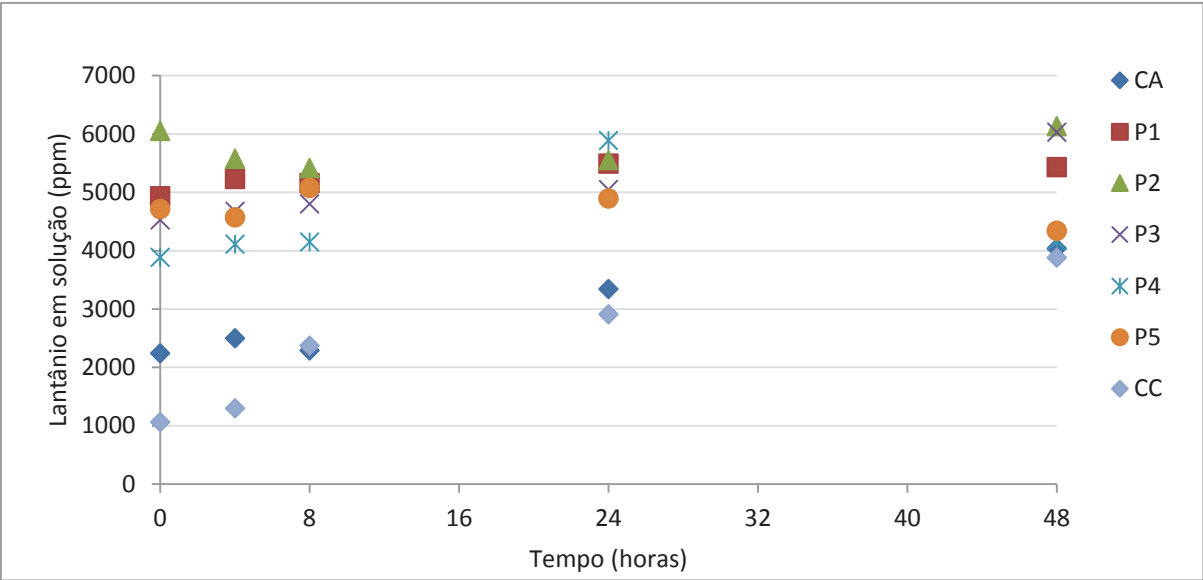
<sup>1</sup>COPEL, Companhia Paranaense de Energia. Taxas e Tarifas. Disponível em: <https://www.copel.com/hpcopel/root/nivel2.jsp?endereco=%2Fhpcopel%2Ftarifas%2Fpagcopel2.nsf%2Fverdocatual%2F23BF37E67261209C03257488005939EB#>. Acesso em: 30/06/2020.

<sup>2</sup>ECHEMI. Chemical Price List. Disponível em: <https://www.echemi.com/weekly-price-list.html?keywords=sulfuric>. Acesso em: 30/06/2020.

# APENDICE 5 – PERFIS DE CONCENTRAÇÃO

Perfil de concentrações dos experimentos de REC do PCC.

FIGURAA5.1 - SREC 5: 3,9 V, 0,5 mol/l



FIGURAA5.2 - SREC 6: 7,1 V, 0,5 mol/l.

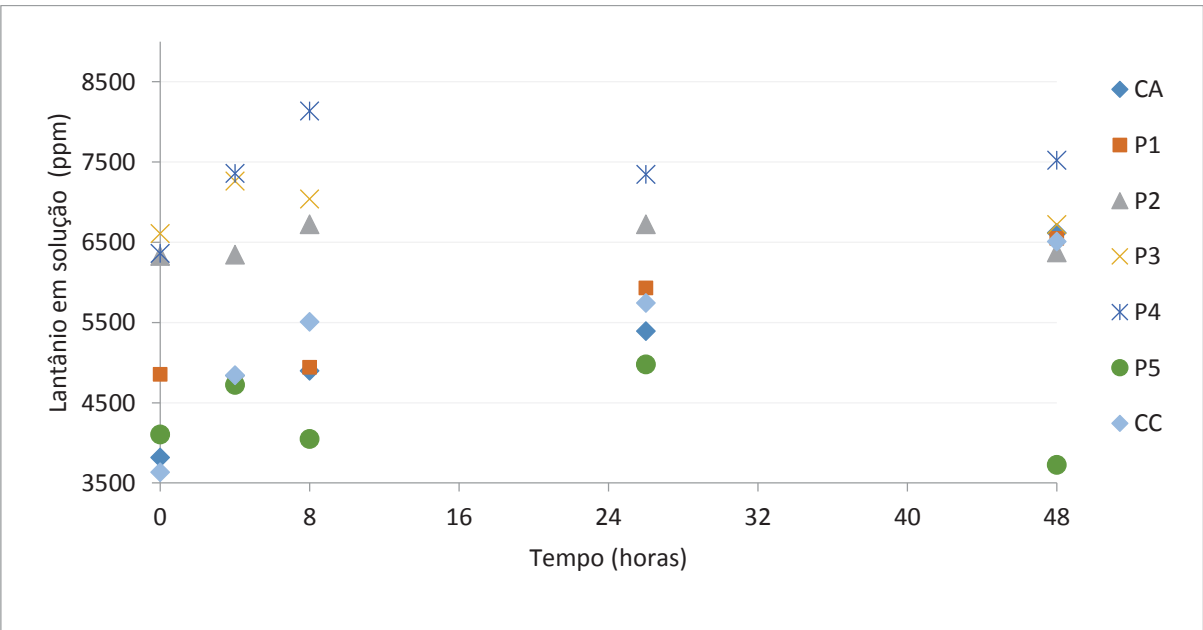


FIGURA A5.3 - SREC 7: 3,9 V, 1,5 mol/l

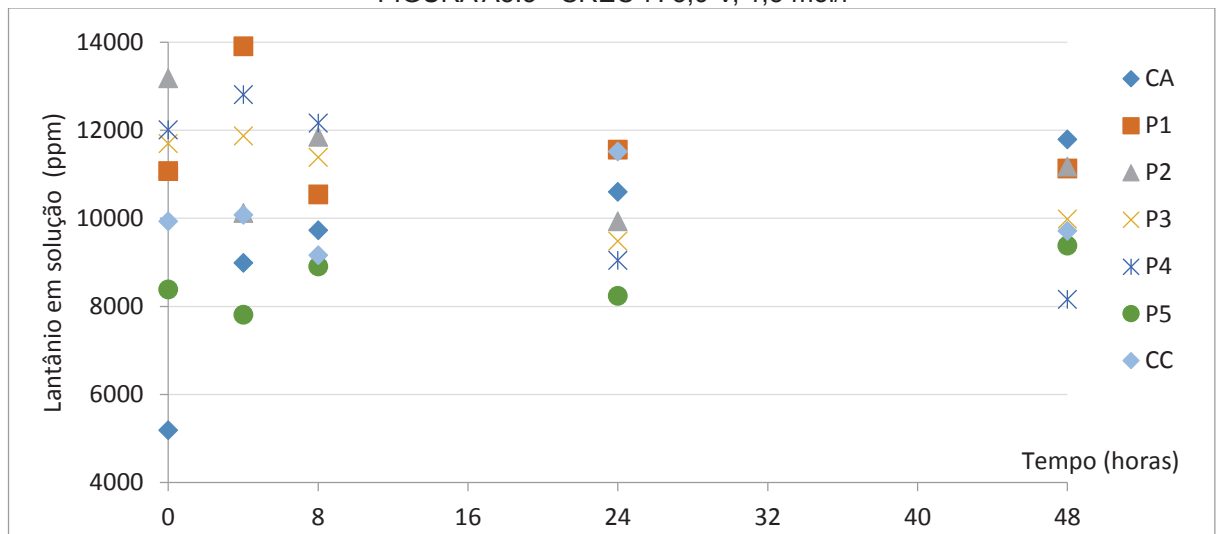


FIGURA A5.4 - SREC 8: 7,1 V, 1,5 mol/l

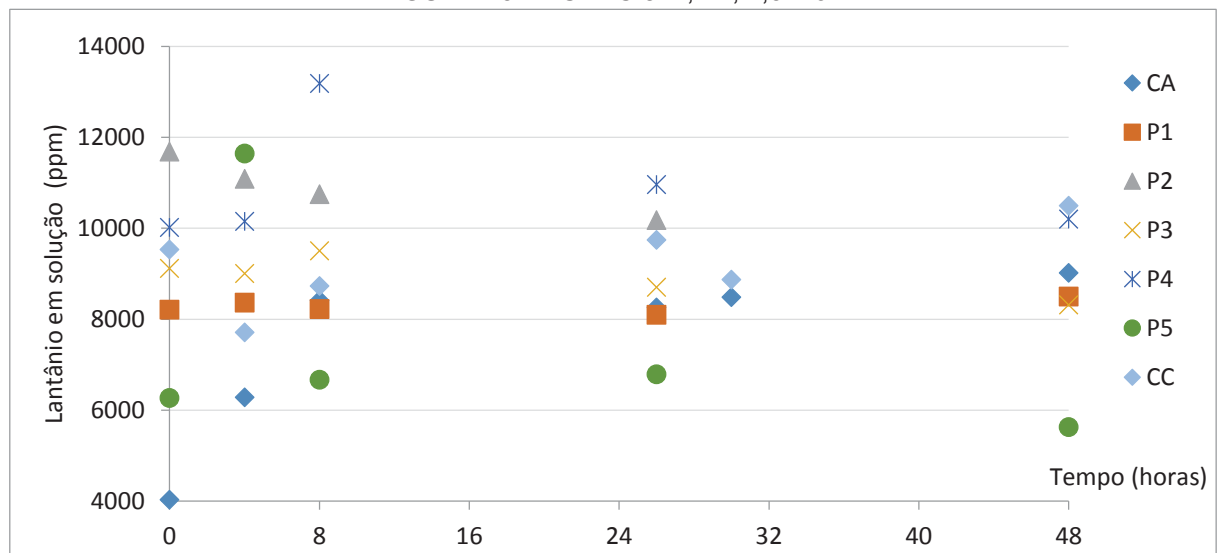
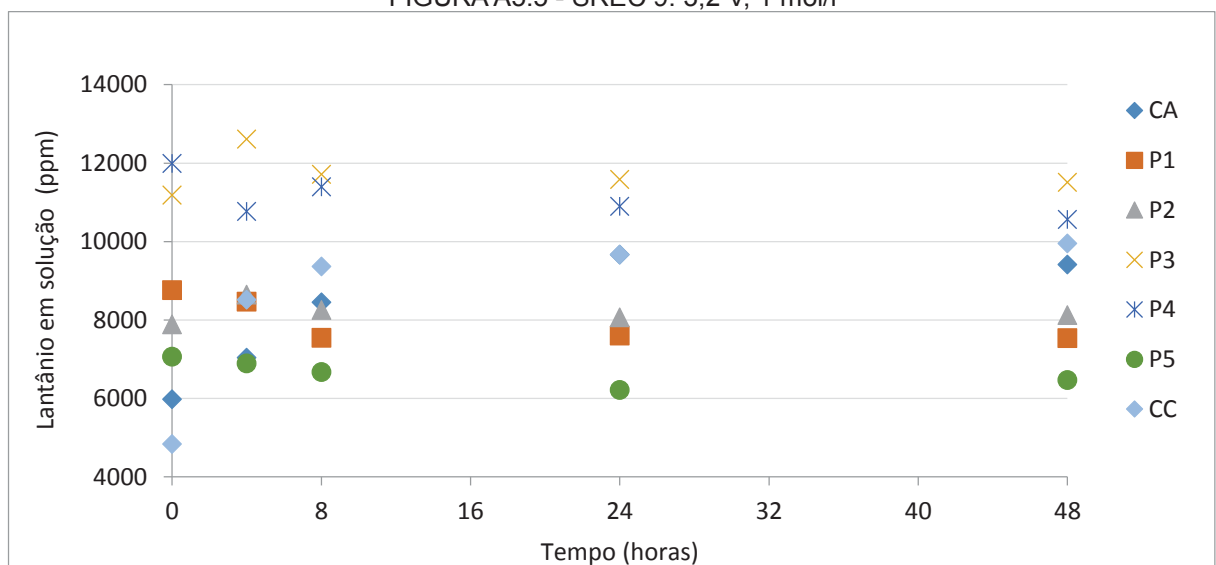
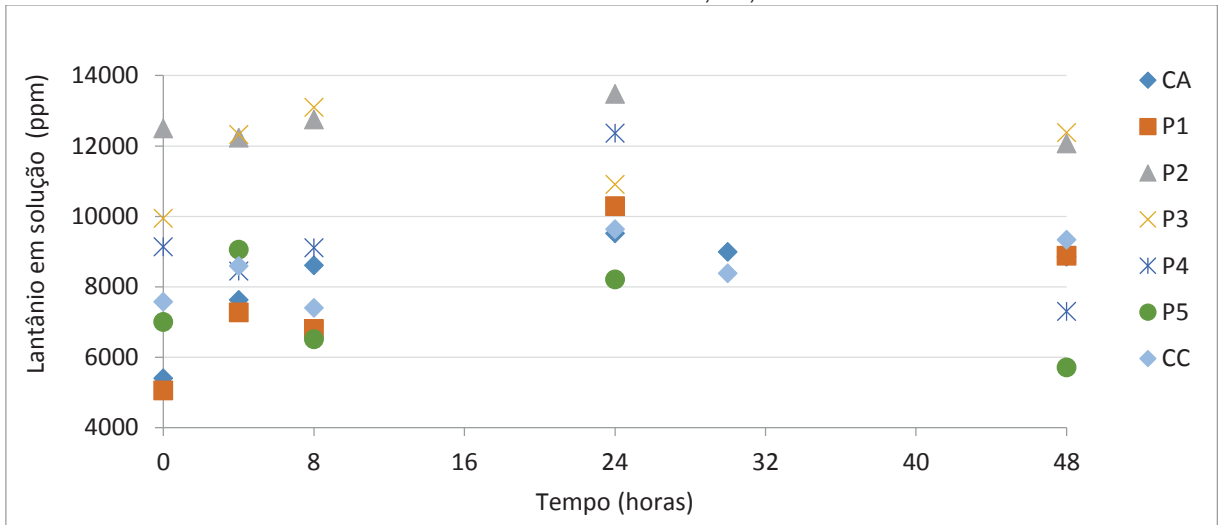


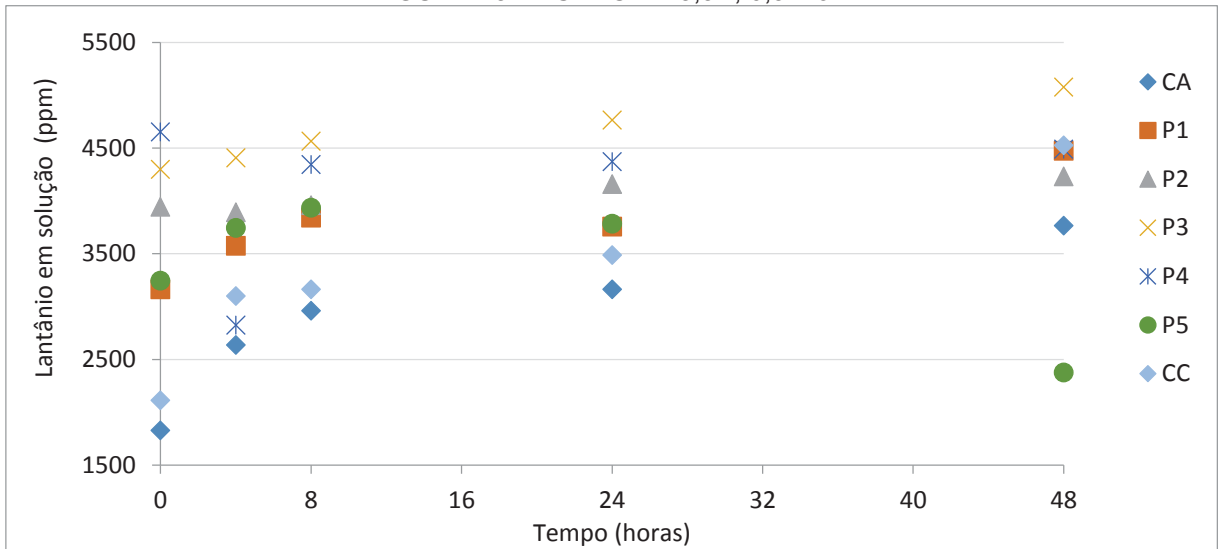
FIGURA A5.5 - SREC 9: 3,2 V, 1 mol/l



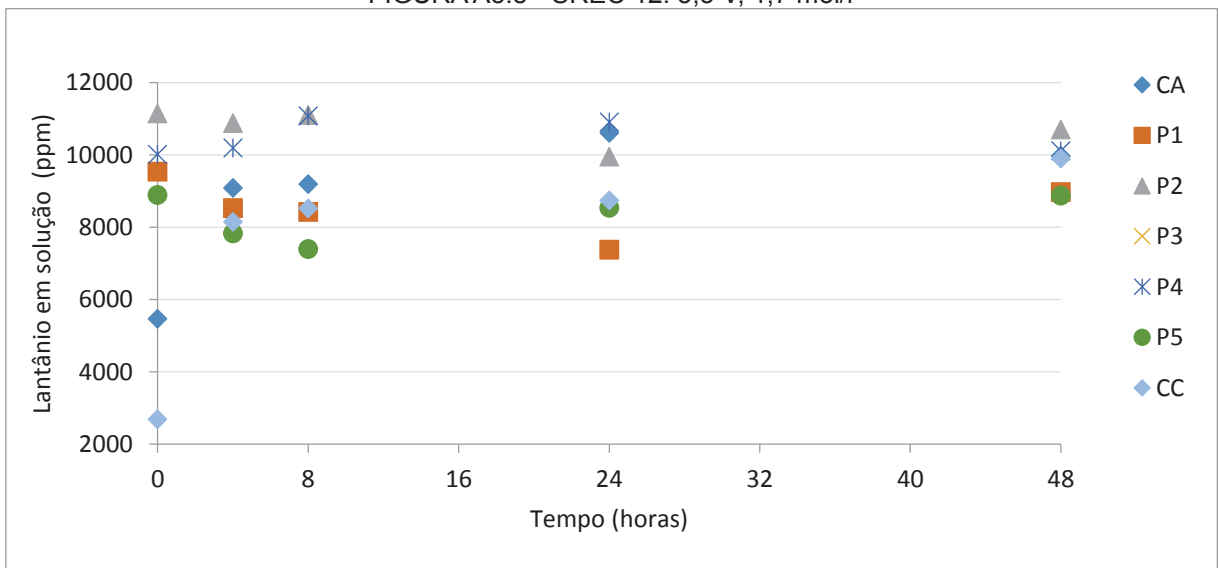
FIGURAA5.6 - SREC 10: 7,8 V, 1 mol/l



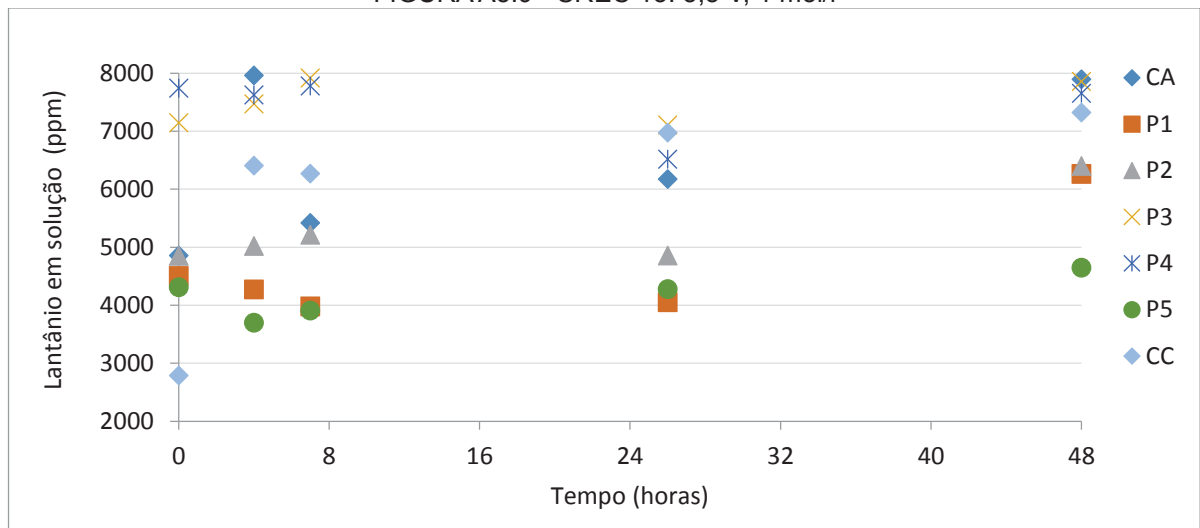
FIGURAA5.7 - SREC 11: 5,5 v, 0,3 mol/l



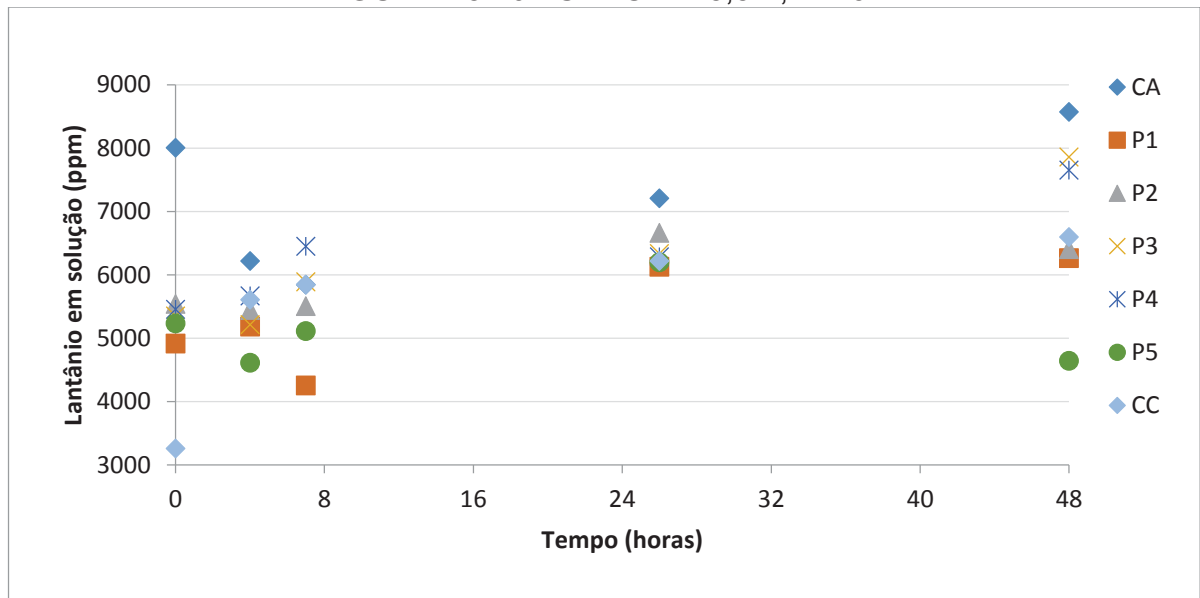
FIGURAA5.8 - SREC 12: 5,5 V, 1,7 mol/l



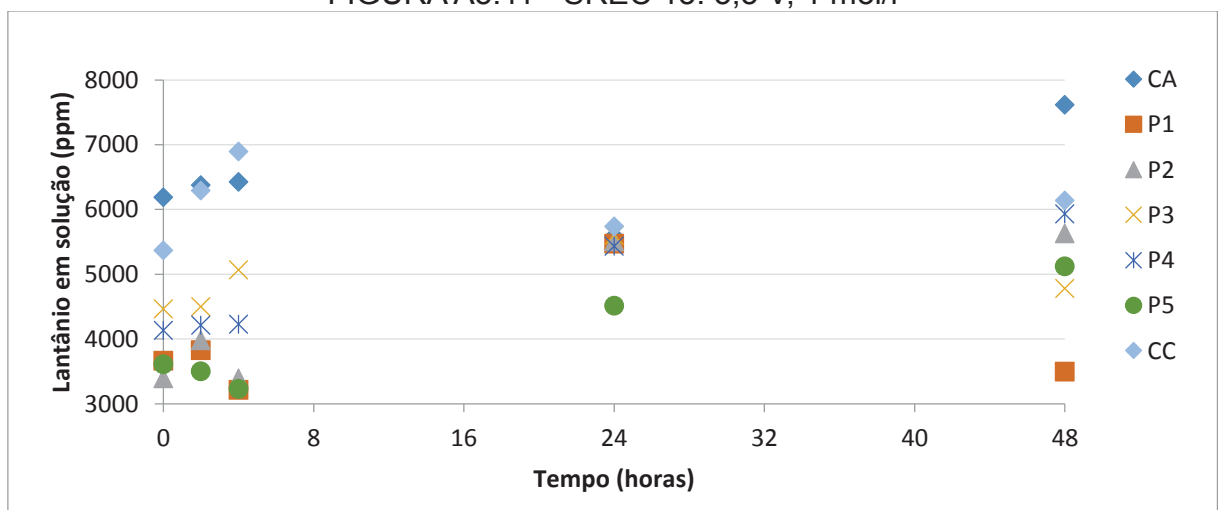
FIGURAA5.9 - SREC 13: 5,5 V, 1 mol/l



FIGURAA5.10 - SREC 14: 5,5 V, 1 mol/l



FIGURAA5.11 - SREC 15: 5,5 V, 1 mol/l



## APENDICE 6 – ANÁLISE ESTATÍSTICA DO PCC

Análise de variância: Realizado no software STATISTICA10®, pelo método de mínimos quadrados. Para os resultados de concentração final e corrente elétrica média, usou-se os valores:

TABELA A6.1 – VALORES INSERIDOS PARA ANÁLISE ESTATÍSTICA

| A (Potencial) | B ( $C_{H_2SO_4}^{ele}$ ) | CCA final (ppm) | CCC final (ppm) | I <sub>med</sub> (A) |
|---------------|---------------------------|-----------------|-----------------|----------------------|
| -1,00         | -1,00                     | 4040            | 3884            | 0,02                 |
| -1,00         | 1,00                      | 11792           | 9711            | 0,05                 |
| 1,00          | -1,00                     | 6614            | 6509            | 0,04                 |
| 1,00          | 1,00                      | 9019            | 10497           | 0,18                 |
| -1,41         | 0,00                      | 9669            | 9961            | 0,02                 |
| 1,41          | 0,00                      | 9512            | 9628            | 0,11                 |
| 0,00          | -1,41                     | 3768            | 4528            | 0,02                 |
| 0,00          | 1,41                      | 10612           | 9909            | 0,11                 |
| 0,00          | 0,00                      | 7896            | 7320            | 0,07                 |
| 0,00          | 0,00                      | 7206            | 6219            | 0,06                 |
| 0,00          | 0,00                      | 7616            | 6142            | 0,08                 |

Tem-se então as tabelas ANOVA, cujas variáveis significativas,  $\alpha=5\%$ , estão apresentadas em negrito:

TABELA A6.2 - ANOVA PARA O C<sup>CA</sup> FINAL

| Fator               | Soma dos quadrados | Grau de liberdade | Quadrados médios | Teste F         | Valor p         |
|---------------------|--------------------|-------------------|------------------|-----------------|-----------------|
| A linear            | 22100              | 1                 | 22100            | 0,1834          | 0,710213        |
| <b>A quadrático</b> | <b>4353223</b>     | <b>1</b>          | <b>4353223</b>   | <b>36,1156</b>  | <b>0,026589</b> |
| <b>B linear</b>     | <b>49183597</b>    | <b>1</b>          | <b>49183597</b>  | <b>408,0419</b> | <b>0,002442</b> |
| B quadrático        | 586148             | 1                 | 586148           | 4,8629          | 0,158230        |
| <b>AB</b>           | <b>7146787</b>     | <b>1</b>          | <b>7146787</b>   | <b>59,2919</b>  | <b>0,016451</b> |
| Falta de ajuste     | 577915             | 3                 | 192638           | 1,5982          | 0,407237        |
| Erro                | 241071             | 2                 | 120536           |                 |                 |
| Total               | 63607202           | 10                |                  |                 |                 |



TABELA A6.3 - ANOVA para o  $C^{CC}$  final

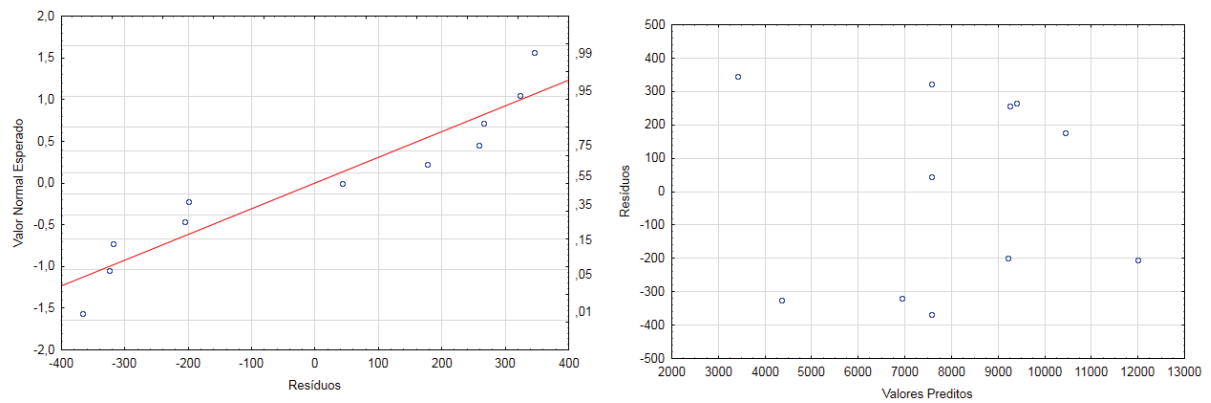
| Fator               | Soma dos quadrados | Grau de liberdade | Quadrados médios | Teste F         | Valor p         |
|---------------------|--------------------|-------------------|------------------|-----------------|-----------------|
| A linear            | 1080400            | 1                 | 1080400          | 2,48611         | 0,255568        |
| <b>A quadrático</b> | <b>11117692</b>    | <b>1</b>          | <b>11117692</b>  | <b>25,58292</b> | <b>0,036936</b> |
| <b>B linear</b>     | <b>37955073</b>    | <b>1</b>          | <b>37955073</b>  | <b>87,33842</b> | <b>0,011257</b> |
| B quadrático        | 74760              | 1                 | 74760            | 0,17203         | 0,718570        |
| AB                  | 844937             | 1                 | 844937           | 1,94428         | 0,297905        |
| Falta de ajuste     | 3958710            | 3                 | 1319570          | 3,03646         | 0,257496        |
| Erro                | 869150             | 2                 | 434575           |                 |                 |
| Total               | 56373546           | 10                |                  |                 |                 |

TABELA A6.4 - ANOVA para o  $I_{med}$  final

| Fator           | Soma dos quadrados | Grau de liberdade | Quadrados médios | Teste F         | Valor p         |
|-----------------|--------------------|-------------------|------------------|-----------------|-----------------|
| <b>A linear</b> | <b>0,009610</b>    | <b>1</b>          | <b>0,009610</b>  | <b>96,1047</b>  | <b>0,010246</b> |
| A quadrático    | 0,000002           | 1                 | 0,000002         | 0,0221          | 0,895553        |
| <b>B linear</b> | <b>0,011047</b>    | <b>1</b>          | <b>0,011047</b>  | <b>110,4687</b> | <b>0,008931</b> |
| B quadrático    | 0,000002           | 1                 | 0,000002         | 0,0221          | 0,895553        |
| <b>AB</b>       | <b>0,003025</b>    | <b>1</b>          | <b>0,003025</b>  | <b>30,2500</b>  | <b>0,031504</b> |
| Falta de ajuste | 0,000405           | 3                 | 0,000135         | 1,3505          | 0,452183        |
| Erro            | 0,000200           | 2                 | 0,000100         |                 |                 |
| Total           | 0,024291           | 10                |                  |                 |                 |

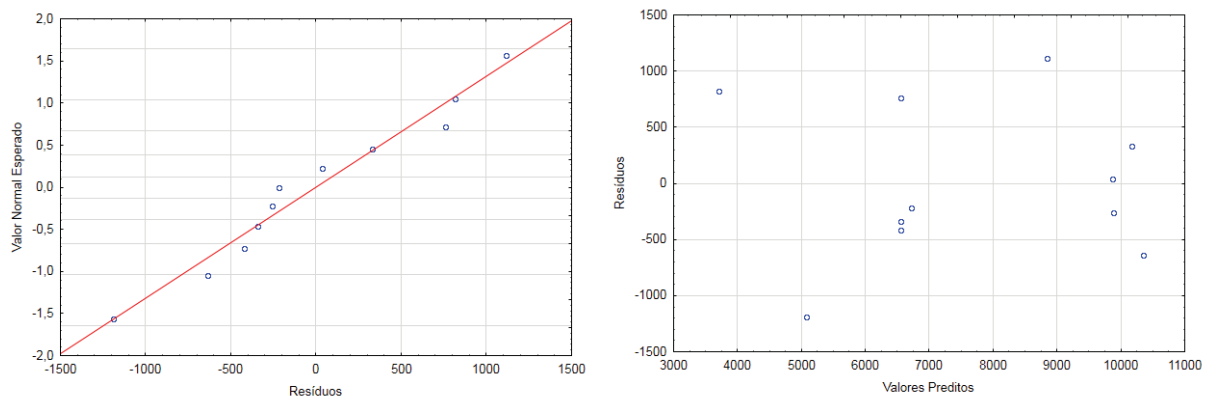
A análise dos resíduos valida a suposição de independência dos resíduos do modelo  $C^{CA}$ , pois estão próximos à linha de valor normal esperado e não há tendência nos gráficos da FIGURA A6.1.

FIGURA A6.1 – RESÍDUOS DA ANÁLISE PARA CONCENTRAÇÃO NA CA



A análise dos resíduos valida a suposição de independência dos resíduos do modelo  $C^{CC}$ , da mesma forma, pela FIGURA A6.2.

FIGURA A6.2 – RESÍDUOS DA ANÁLISE PARA CONCENTRAÇÃO NA CC



Por fim, a análise dos resíduos, FIGURA A6.3 também valida a análise de  $I_{med}$ .

FIGURA A6.3 – RESÍDUOS DA ANÁLISE PARA  $I_{med}$ 